Zur
Stereochemie der Tetramminsalze zweiwertiger Metalle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt

von

Werner Hühn
aus Düsseldorf

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel, Tübingen
1931

Von der Fakultät angenommen
am 18. Juli 1931.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Reihlen,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für sein stetes Interesse sowie seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir während meiner Studienzeit und vor allem bei Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts,

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer,

für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Es sei mir auch gestattet, an dieser Stelle dem Ehrensenator der Universität Tübingen,

Herrn Ernst Gideon Bek,

der durch Überlassung einer beträchtlichen Menge von Platin und Palladium die Ausführung dieser Arbeit sehr erleichtert hat, aufrichtig zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550003_0020

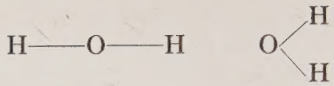
Theoretischer Teil.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß gewisse Tetramminsalze des Platins und Palladiums, nämlich das 2-Aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]platin(II)-α-Brom(d)campher-π-sulfonat, und das Diisobutylendiaminpalladium(II)-α-brom(d)campher-π-sulfonat sich in ihre optischen Antipoden spalten lassen. Damit ist bewiesen, daß die vier Stickstoffatome in diesen Tetramminsalzen nicht, wie bisher angenommen wurde, in einer Ebene liegen. Dieses Ergebnis ist von einer gewissen prinzipiellen Bedeutung, wie im folgenden auseinandergesetzt werden soll.

Nach Alfred Werner ist die Valenz eine Kraft, die vom Atom ausgeht und gleichmäßig nach allen Richtungen des Raumes wirkt. In Übereinstimmung hiermit hat sich für die Verbindungen mit der Koordinationszahl sechs des Zentralatoms übereinstimmend gezeigt, daß die Gruppierung eine oktaedrische ist, die sechs koordinierten Gruppen also in den Ecken eines regulären Oktaeders liegen. Nach dieser Vorstellung müssen bestimmte koordinativ sechswertige Verbindungen unabhängig von der Natur des Zentralatoms in optisch aktiven Formen auftreten können. Experimentell ist die Spaltung zuerst von A. Werner beim Kobalt[1]) gelungen. Bisher hatten mehr oder weniger analoge Versuche bei folgenden Elementen Erfolg: Cr(III), Ir(III), Rh (III), Pt(IV), Fe (II) und Fe(III).

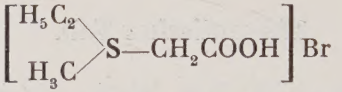
Die Wernersche Anschauung wurde bei den koordinativ sechswertigen Elementen widerspruchslos angenommen. Bestimmt nicht richtig ist sie für die koordinativ zwei- und zum Teil auch für die koordinativ dreiwertigen Elemente. Für das Wassermolekül hat man ein Dipolmoment gefunden, desgleichen für den Schwefelwasserstoff und neuerdings auch für den Selen- und Tellurwasserstoff. Die hohen Dipolmomente beweisen, daß die Schwerpunkte der positiven und negativen elektrischen Ladungen nicht zusammenfallen; das Wassermolekül kann also nicht gestreckt, sondern muß gewinkelt gebaut sein.

[1]) B. **44**, 1887 [1911].



Koordinativ zweiwertige Verbindungen können natürlich nie in optische Antipoden spaltbar sein.

Durch Übergang des koordinativ zweiwertigen in den koordinativ dreiwertigen Zustand hat man beim Schwefel und Selen optisch aktive Verbindungen gefunden. Zum ersten Mal gelang dies J. Pope[2]) am Methyl-äthyl-thetinbromid



und fast gleichzeitig Smiles[3]) am Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromid. Sulfoxyde wurden schließlich von Phillips und Kenyon gespalten.

Lange vor den Versuchen von H. Phillips hat J. Meisenheimer auf breitester Basis versucht Verbindungen des koordinativ dreiwertigen Stickstoffs in optisch aktiven Formen zu erhalten; jedoch ohne Erfolg. Da Ammoniak und seine gleichartig substituierten Derivate erhebliche Dipolmomente besitzen, ist anzunehmen, daß die Ursache der Nichtspaltbarkeit nicht darin zu suchen ist, daß das Zentralatom mit den drei Liganden in einer Ebene liegt, sondern daß entweder das Drehvermögen dieser Verbindungen an sich außerordentlich klein oder aber das Racemisationsvermögen so groß ist, daß die aktiven Formen nicht zur Beobachtung gebracht werden konnten. Mit völliger Sicherheit haben die Versuche von J. Meisenheimer erbracht, daß alle Isomerien, die von anderen Autoren auf der Grundlage der Asymmetrie des koordinativ dreiwertigen Stickstoffs erklärt worden waren, auf anderen Ursachen beruhen.

Bei den koordinativ vierwertigen Verbindungen ist die räumliche Anordnung der vier Liganden um das Zentralatom im Sinne des Tetraederschemas von Le Bel und van't Hoff durch Darstellung optisch aktiver Verbindungen für die Metalloide: Bor, Stickstoff, Silicium, Phosphor und Arsen, und für die Metalle Beryllium, Kupfer, Zink und Zinn bewiesen. Diese stehen also in Übereinstimmung mit der Wernerschen Vorstellung. Eine Ausnahme von seiner Regel sah Werner selbst im zweiwertigen Platin, und zwar aus folgendem Grunde. Sowohl die Verbindung vom allgemeinen Typus [Pt A A X X] wie auch die Tetramminsalze [PtAABB]x_2 (wobei A und B Amine und X Säurereste bedeuten) treten in zwei isomeren Formen auf, die von Werner im Sinne der cis-trans-Isomerie gedeutet worden sind[4]).

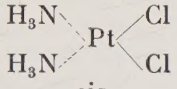
[2]) Journ. chem. Soc. London, **77**, 1072 [1900].
[3]) Journ. chem. Soc. London, **77**, 1174 [1900].
[4]) Z. anorg. Chem. **3**, 267 [1893].

Zweck und Ziel dieser Arbeit ist nun zu zeigen, daß tatsächlich die vier Liganden des Platins nicht in einer Ebene, sondern tetraedrisch um das Zentralatom angeordnet sind. Die Untersuchungen wurden auch auf das Palladium ausgedehnt, für das man dieselbe Annahme wie für das Platin macht.

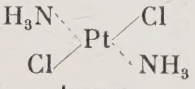
Das Problem kann von drei ganz verschiedenen Seiten angefaßt werden.

Erstens, man kann zeigen, daß die fragliche Isomerie nicht auf Stereoisomerie, sondern auf verschiedener Bindungsart der vier Liganden beruht. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Platin. Von der Verbindung $[Pt(NH_3)_2Cl_2]n$ sind folgende Isomere bekannt:

cis und trans dichlorodiamminplatin



cis



trans

Tetramminplatin(II)-tetrachloroplatoat (Magnusgrün) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$; Triamminochloroplatin(II)-trichloroamminplatoat[5]) $[Pt(NH_3)_3Cl][PtCl_3NH_3]$; Tetramminplatin-(II) bis-trichloroamminplatoat[6]) $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$, sowie Di-chlorotriamminplatin(II)-tetrachloroplatoat[7]) $[PtCl_4][Pt(NH_3)_3Cl]_2$. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß das Tetramminplatin(II)-tetrachloroplatoat außer in der gewöhnlichen grünen noch in einer roten Modifikation erhalten werden kann[8]). Von den vier letzten Verbindungen ist die Konstitution durch ihre Synthese festgelegt. Fraglich ist nur ob dabei echte oder Pseudosalze entstanden sind. Aus der Tatsache, daß die vier letztgenannten Verbindungen bestimmt nicht stereoisomer sind, geht natürlich noch keineswegs hervor, daß die Liganden tetraedrisch angeordnet sind. Die Annahme der ebenen Anordnung wird dabei keineswegs ausgeschaltet, sondern nur unnötig gemacht.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß man eine Erklärung auf Grund des Tetraeder- oder Oktaederschemas einer solchen mit planer Anordnung vorziehen wird, auch wenn die plane Anordnung noch nicht als falsch erwiesen ist. Besonders augenscheinlich wird dies durch die schönen Untersuchungen von K. Drew[9]) am Tellur, der gezeigt hat, daß die beiden von Vernon[10]) dargestellten Dimethyltellurdijodide, nicht in der von Vernon angenommenen

[5]) A. Cossa, B. **23,** 2503 [1890].
[6]) A. Cossa, Atti dei Linc. Rend. [5] **3,** 360 [1894].
[7]) S. M. Jörgensen, Z. anorg. Chem. **24,** 171 [1900].
[8]) S. M. Jörgensen, und S. P. L. Sörensen, Z. anorg. Chem. **48,** 441 [1906].
[9]) Journ. chem. Soc. London **1929,** 560.
[10]) Journ. chem. Soc. London, **117,** 897 [1920]; **119,** 687 [1921].

Weise im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehen, sondern, daß nur die von Vernon als trans $[Te(CH_3)_2J_2]$ betrachtete Verbindung ein Nichtelektrolyt ist, während die als cis-Verbindung bezeichnete Form aber ein Salz folgender Zusammensetzung ist:

$$[Te(CH_3)_3J][TeJ_3CH_3].$$

Mit Recht hat auf Grund dieser Untersuchungen jedermann die Ansicht, daß plane Konfiguration vorläge, als erledigt betrachtet, obwohl genau genommen die Arbeit von Drew in dieser Richtung gar nichts beweist, denn es wäre ganz gut möglich, daß die vier Liganden trotzdem in einer Ebene liegen.

Unter der Vorausetzung, daß die beiden oben als cis-trans-Isomere erwähnten Platinverbindungen monomolekular sind, zwingt hier die Tatsache ihrer Existenz zur Annahme der ebenen Anordnung, die denn naturgemäß auch für die vier andern Isomeren gelten wird. Die Frage des wahren Molekulargewichts ist für die sogenannte cis-Verbindung eindeutig in dem Sinne entschieden worden, daß sie monomolekular ist. Dies wurde gefunden von H. Reihlen und K. Th. Nestle[11]) für das cis-Dichloro-diamminplatin in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel; für das cis-Dichloro-dipyridinplatin in Phenol als Lösungsmittel von A. Hantzsch[12]), und schließlich für das Dirhodanato-diamminplatin in einer Lösung von Aceton von A. Grünberg[13]). Die Untersuchung von Hantzsch beruht auf der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, während sich H. Reihlen und Nestle sowie Grünberg der Methode der Siedepunktserhöhung bedienten. Diese cis-Verbindung verhält sich in Wasser durchaus als Nichtelekrolyt.

Für die sogenannte Transverbindung liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Schon das elektrolytische Leitvermögen in wässriger Lösung bei 0° ergibt, wie Werner und Miolati[14]) zeigten, Werte, die zwar erheblich unter dem liegen, was für ein völlig in zwei Ionen dissociiertes Salz zu erwarten wäre, anderseits jedoch weit über dem eines wirklichen Nichtelektrolyten liegen. Das Molekulargewicht in flüssigem Ammoniak (—38°) ergibt das doppelte Molekulargewicht, während die Molekulargewichtsbestimmungen des trans-Dichlorodipyridinplatin in Phenol und die des trans-Dirhodanato-diamminplatin in Aceton nach den Versuchen von Hantzsch und Grünberg das einfache Molekulargewicht ergeben. Experimentell sind alle drei Bestimmungen einwandfrei, insbesondere haben alle drei Autoren nachgewiesen, daß die Verbindungen während der Bestimmungen keine chemischen Veränderungen erlitten haben. Nicht entschieden ist aber die Frage, ob das dop-

[11]) Ann. **447**, 211 [1926].
[12]) B. **59**, 2761 [1926].
[13]) Z. anorg. Chem. **157**, 299 [1926].
[14]) Z. phys. Chem. **12**, 48 [1893].

pelte Molekulargewicht auf eine Association der an und für sich monomolekularen Verbindung durch das Lösungsmittel, oder ob das einfache Molekulargewicht durch eine elektrolytische Dissociation der an sich dimeren Verbindung vorgetäuscht wird.

Für die letztere Anschauung läßt sich anführen, daß z. B. das Tetramminpalladium(II)-tetrachloropalladoat (Vauquelin'sche Salz) $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ nach Messungen von E. Krauß und F. Brodkorb[15]) in Phenol völlig in seine beiden Ionen dissoziert ist.

Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, diese Verhältnisse eingehender zu diskutieren. Nur zwei Fälle beim Kobalt sollen noch kurz erwähnt werden, bei denen Stereoisomerie aus Analogiegründen zum Platin angenommen wird. W. Biltz und B. Fetkenheuer[16]) fanden durch thermischen Abbau von $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ zwei Diammin-kobalt(II)-chloride, während A. Hantzsch[17]) zwei Isomere am Dipyridin-kobalt(II)-chlorid beobachtet hat. In beiden Fällen sind die Versuche leicht reproduzierbar; auch unterscheiden sich die beiden Formen schon in der Farbe sehr deutlich. Trotzdem glaube ich, daß es sich nicht um eine echte Isomerie, sondern um eine Frage der Korngröße handelt. Beim Dichlorodipyridin-kobalt(II)-chlorid geht dies mit Bestimmtheit daraus hervor, daß durch Verreiben auf Porzellan sich die rotviolette Form in die leuchtend blaue überführen läßt. Sicher ist jedenfalls, daß beide Formen in Lösung identisch sind und sich bei Umsetzungen deshalb völlig gleich verhalten.

Ausdrücklich möchte ich noch darauf hinweisen, daß beim Palladium, nicht wie beim Platin, sechs Isomere, sondern nur zwei Isomere von der Zusammensetzung [P d A A X X]n bekannt sind, wovon das eine das Vauquelin'sche Salz $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ dem Magnusgrün beim Platin entspricht, so daß auch hier die Annahme ebener Lagerung der vier Liganden um das Zentralatom aus Analogiegründen zum Platin und nicht aus innerer Notwendigkeit heraus angenommen wird.

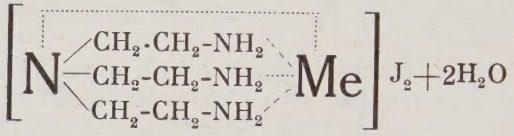
Ein zweiter Weg führt zu einer direkten Aussage über die Lagerung der Liganden um das Zentralatom. Wie H. Reihlen gezeigt hat, kann man die vier Liganden untereinander durch drei C_2H_4- oder ähnliche Brücken mit je zwei Kohlenstoffatomen verbinden. Die Verkupplung der vier Liganden zu einem Molekül ist auf zweierlei Weise möglich, indem man entweder den einen Liganden mit allen drei anderen verbindet, oder indem man die vier Liganden zu einer unverzweigten Kette zusammenfaßt. Hierdurch wird erreicht, daß die vier Liganden nicht mehr jede beliebige Lage im Raum einnehmen

---

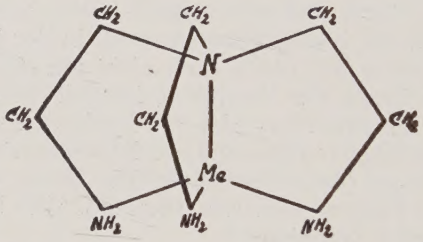
[15]) Z. anorg. Chem. **165,** 73 [1927].
[16]) Z. anorg. Chem. **89,** 128 [1914].
[17]) Z. anorg. Chem. **159,** 273 [1927].

können. Insbesondere ist, wie sich geometrisch leicht zeigen läßt, die Anordnung der vier Liganden in den Ecken eines Quadrats nicht mehr möglich.

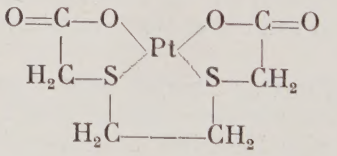
Der erste Fall ist nur an einem Beispiel realisiert. Mit β β' β'' Triamino-triäthylamin stellten F. G. Mann und J. Pope[18]) Komplexsalze vom Typus

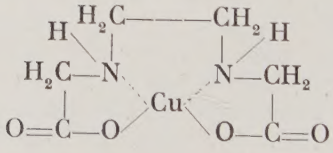


mit zweiwertigem Platin, Palladium und Nickel dar. Nach obiger Erklärung muß die Strukturformel dieser Verbindung folgendermaßen aussehen



Für die zweite Möglichkeit seien folgende Beispiele angeführt. Für das von J. Ramberg[19]) dargestellte Aethylthioglykolatplatin, und das von N. Schlesinger[20]) dargestellte Aethylen-bis-[α-iminoessigsaurem]-Kupfer kommen folgende Formeln in Betracht.





[18]) Proc. R. chem. Soc. London. A. **109**, 444 [1925].
[19]) B. **43**, 580 [1910].
[20]) B. **58**, 1877 [1925].

An diesen Beispielen ist experimentell von den Autoren bewiesen, daß diese Moleküle wirklich vier Koordinationsstellen besetzen. H. Reihlen[21]) zeigte dann, daß obige Annahme nur möglich ist, wenn die vier Koordinationsstellen tetraedrisch um das Metall als Zentralatom gelagert sind, da sonst ganz unmögliche Spannungsverhältnisse im Molekül herauskämen. Stilisiert lassen sich die beiden Typen folgendermaßen darstellen:

a b

Fig. a entspricht der Verbindung von Mann und Pope,
Fig. b den Verbindungen von J. Ramberg und N. Schlesinger.

Auch A. Hantzsch sieht in diesen Überlegungen einen einwandfreien Beweis dafür, daß die Lagerung der vier Liganden in obigen Verbindungen nicht in der Ebene erfolgt sein kann, hat aber mit Recht darauf hingewiesen, daß bei der Verbindung von Mann und Pope das Molekül auch oktaedrisch angeordnet sein kann, wobei die noch freien Koordinationsstellen des Oktaeders durch Aquogruppen oder zwei Anionen besetzt werden. So sicher für diese Moleküle die ebene Anordnung ausgeschlossen ist, so beweisen diese Versuche doch nur, daß die vier Liganden auch anders als eben um das fragliche Zentralatom gelagert sein können. Sie sagen aber nichts aus darüber, ob diese räumliche Anordnung die für das Metallatom natürliche ist, oder ob sie hier lediglich durch die Spannungsverhältnisse innerhalb des Moleküls erzwungen wird. Im letzteren Fall bleibt die Möglichkeit bestehen, daß in all den Fällen, wo ein solcher Zwang nicht ausgeübt wird, die Liganden sich eben um das Zentralatom anordnen.

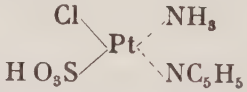
Der dritte Weg zur Lösung des Problems trägt auch diesem Einwand Rechnung. Er besteht darin, daß man versucht, geeignete Verbindungen der koordinativ vierwertigen Metalle in ihre optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. Wenn dies gelingt, so ist damit bewiesen, daß die betreffenden Moleküle keine Symmetrieebene haben; die vier Liganden also nicht in einer Ebene angeordnet sein können.

Experimentell kann die Aufgabe in zweierlei Weise angegriffen werden, man kann entweder versuchen, an das Metall vier verschiedene Substituenten zu bringen, oder man kann spiranassymmetrische Komplexe darstellen und zu spalten versuchen.

[21]) Ann. **448,** 313 [1926]; Z. anorg. Chem. **151,** 71 [1926].

Bei der grundsätzlichen Bedeutung, die das Problem für die Stereochemie überhaupt hat, und dem lebhaften Interesse, daß stereochemischen Arbeiten dieser Art seit einigen Jahren entgegengebracht wird, ist es selbstverständlich, daß beide Wege bereits versucht wurden — allerdings ohne Erfolg.

Die Synthese von Platinsalzen mit vier verschiedenen Liganden ist an sich schwierig, doch gelang es J. Tschernjajew[22]) das $[PtNH_2OH.Py.NH_3NO_2]$ zu synthetisieren. Er versuchte es durch Kombination mit optisch aktiven Säuren in enantiostereoisomere Formen zu zerlegen, jedoch ohne Erfolg. Man könnte ferner daran denken, daß von J. Ostromisslensky und A. Bergmann[23]) dargestellte Platin(II)cis-Pyridin-ammin-chlorosulfit



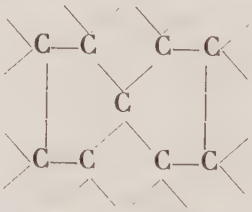
durch Kombination mit aktiven Basen zu spalten. Ich persönlich bin jedoch der Meinung, daß die Spaltungsversuche auf dieser Basis stets gefährdet sind durch die Möglichkeit intramolekularer Umwandlungen, etwa im Sinne der Gleichung:

$$2[PtNH_3PyClSO_3]H = [Pt(NH_3)_2Py_2][PtCl_2(SO_3)_2]H_2,$$

die dem Übergang von Dichlorodiamminplatin(II) in Magnusgrün entspricht.

Ich habe mich deshalb entschlossen, meinen Untersuchungen spiranasymmetrische Körper zugrunde zu legen. Da der Begriff der Spiranasymmetrie — der Name stammt von A. v. Baeyer — für das Verständnis des folgenden notwendig ist, so sei er kurz erläutert.

Denkt man sich die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms paarweise durch zwei gleiche Ringsysteme verbunden, so stehen die Ebenen der beiden Ringe senkrecht aufeinander, wie die gegenüberliegenden Kanten des Kohlenstofftetraeders.

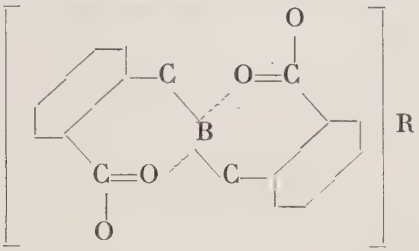


Hat nun jeder dieser Ringe zwei oder mehr Symmetrieebenen, so hat das Spiranmolekül noch zwei Symmetrieebenen, nämlich die Ebenen

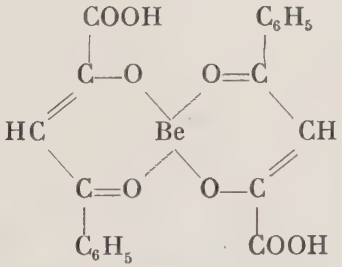
[22]) C. **1927, II** 1556.
[23]) B. **43**, 2768 [1910].

dieser beiden Ringe. Hat jeder dieser beiden Ringe jedoch nur eine Symmetrieebene, so hat das Spiranmolekül keine Symmetrieebene mehr, muß also in zwei optisch aktive Formen spaltbar sein. Schließlich kann noch der Fall eintreten, daß die beiden Ringe gar keine Symmetrieebene mehr haben, d. h. bereits ein optisch aktives Atom enthalten; so werden durch die Kombination zweier solcher (unter sich gleicher) Ringe zwei reell verschiedene Spiranmoleküle entstehen können.

Die Übertragung dieser Gedanken auf Komplexverbindungen macht keine Schwierigkeiten und wurde zuerst von J. Böeseken und J. Meulenhoff[24]) an der Borsalicylsäure ausgeführt,



aus der über das Strychninsalz die rechtsdrehende Form isoliert wurde. In sehr schönen Versuchen haben W. H. Mills und R. A. Gotts[25]) das Gleiche an den benzoylbrenztraubensauren Salzen des Berylliums, Zinks und Kupfers erreicht, die sie mit Brucin bzw. Strychnin spalteten. Diese Salze zeichnen sich durch überaus schnelle Racemisation aus; ist doch z. B. beim Kupfersalz der ursprüngliche Drehwert schon nach einigen Minuten auf die Hälfte herabgesunken.



Die fraglichen Ringsysteme enthalten in allen diesen Fällen das Metallatom als gemeinsames Spiroatom. Wie man sieht, sind alle erfolgreichen Versuche dieser Art mit Sauerstoffverbindungen durchgeführt worden. Mit Platin lassen sich jedoch die entsprechenden Körper nicht darstellen, weil alle diese Verbindungen, statt mit dem

[24]) Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam Wisk en Natk **33,** 23 [1924].
[25]) Journ. chem. Soc. London **1926,** 3121.

zweiwertigen Platin Komplexe zu geben, dies zu metallischem Platin reduzieren. Bei der großen Beständigkeit der Platinammoniakate liegt es nahe, anstelle der Sauerstoffverbindungen geeignete Diamine zu verwenden. Indessen sind solche Diamine bisher experimentell nur sehr schwer zugänglich gewesen. Es liegt an sich nahe, statt der 1,2-Diamine die leicht zugänglichen α-Aminosäureamide zu verwenden. Dies wurde schon mehrfach versucht, indessen reagieren diese Körper nicht wie Diamine, sondern wie Monoamine. Das gleiche wurde von Markwacht[26]) und L. Hahn[27]) bei α-Aminopyridin wie auch beim α-Acetaminopyridin mit Platin festgestellt, während sie sich anderen Metallen z. B. Kupfer gegenüber als zweizählig erwiesen.

A. Rosenheim und W. Händler[28]) gelang es, mit m-1, 3- 4-Toluylendiamin das Di-m-1, 3, 4-toluylendiamin-platin(II)-chlorid darzustellen. Eine Spaltung in optische Antipoden mit weinsaurem Silber hatte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Er versuchte daher ferner mit Isobutylendiamin die Verbindung Di-isobutylendiamin-platin (II)-chlorid $[Pt(C_4H_8(NH_2)_2)_2]Cl_2$ zu synthetisieren; fand jedoch ebenso wie J. Ostrommislensky und A. Bergmann[29]), daß das Amin das Platin sofort reduziert. Wie wir später sehen werden, beruht dieser Mißerfolg darauf, daß das besagte Diamin sich nach der Synthese von Sidowenka[30]) nicht rein gewinnen läßt. Das reine Produkt, das nach meiner Synthese (s. weiter unten) leicht zugänglich geworden ist, bildet das gesuchte Komplexsalz mit Platin, Palladium, Kupfer und vielen anderen Metallen spielend leicht. Die Spaltung über das Bromcamphersulfonat ist jedoch nur beim Palladium gelungen. F. G. Mann[31]) umging die Schwierigkeiten der Synthese der 1,2-Diamine in sehr geistreicher Weise, indem er statt dieser das viel leichter zugängliche 1,3-Diamin (β-Methyltrimethylendiamin) verwandte, und so zum Bis-β-methyltrimethylendiaminplatin(II)chlorid gelangte

$$[Pt(CH_3CH(CH_2NH_2)_2)_2]Cl_2$$

Denn auch dieses Diamin hat nur eine Symmetrieebene, so daß das daraus gebildete Spiranmolekül keine Symmetrieebene besitzt.

Auch seine Spaltungsversuche blieben indes erfolglos. Es soll aber ausdrücklich bemerkt werden, daß mich diese Versuche sowie die Darstellung von Platinkomplexsalzen mit α,β,γ-Triaminopropan[32]) sehr stark beeinflußt haben, da sie zeigen, daß die Re-

[26]) B. **27,** 1320 [1894].
[27]) Z. anorg. Chem. **144,** 117 [1925].
[28]) B. **59,** 1387 [1926].
[29]) B. **43,** 2768 [1910].
[30]) C. **1907** I 399.
[31]) C. **1928,** II 530. Journ. chem. Soc. London **1927,** 2904.
[32]) Journ. chem. Soc. London **1926,** 2681.

duktion der Platinsalze zu metallischem Platin bei entsprechend sauberem Arbeiten vermieden werden kann.

Den dritten Weg, in die beiden Ringe des Spiranatoms je ein optisch aktives Kohlenstoffatom einzubauen, haben L. Tschugaeff und W. Sokoloff[33]) am Platin und Palladium mit 1-Propylendiamin beschritten.

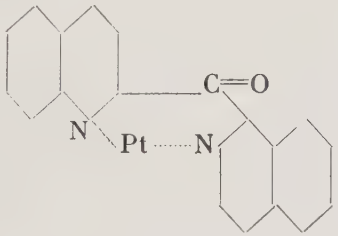
Sie synthetisierten folgende Verbindungen:

$$[Pt\text{-}l\text{-}propylendiamin_2]Cl_2,\ [Pt\text{-}l\text{-}pr(NH_3)_2]Cl_2,$$
$$[Pt\text{-}l\text{-}pr,en]Cl_2,\ [Pt\text{-}l\text{-}pr,tr]Cl_2,\ [Pd\text{-}l\text{-}pr_2]Cl_2$$

(pr = Propylendiamin, en = Aethylendiamin, tr = Trimethylendiamin) und fanden, daß durch den Ringschluß der Richtungssinn der Drehung geändert wird. Während z. B. salzsaures l-Propylendiamin ein $[M]_D = -59{,}4^0$ hat, zeigt der Komplex $[Pt\text{-}l\text{-}pr_2]Cl_2$ eine Drehung von $[M]_D = +192{,}2^0$ und der Komplex $[Pd\text{-}l\text{-}pr_2]Cl_2$ eine solche von $[M]_D = +258{,}1^0$.

Diese Drehungsänderung wird jedoch nur infolge des Ringschlusses bewirkt und beruht nicht etwa auf einer Asymmetrie des Moleküls, denn die Verbindungen $[Pt\text{-}l\text{-}pr(NH_3)_2]Cl_2$, $[Pt\text{-}l\text{-}pr,en]Cl_2$ und $[Pt\text{-}l\text{-}pr,tr]Cl_2$ zeigen einen nahezu genau halb so großen molekularen Drehwert $[M]_D = 96{,}28^0$ bzw. $[M]_D = 97{,}70^0$. Isomere wurden also auch hier nicht gefunden. Damit sind die präparativen Möglichkeiten im Prinzip erschöpft.

Trotz dieser Mißerfolge entschloß ich mich dieses Problem nochmals aufzunehmen und versuchte zunächst ein Platintetramminsalz darzustellen, mit dem aus Isochinolinrot durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure leicht zugänglichen $\alpha\,\alpha'$-Chinolyl-iso-chinolylketon. Es entsprach aber insofern nicht ganz meinen Wünschen, als eine ebene Lagerung zwei solcher Moleküle um das Platinatom sterich nicht möglich ist, wie aus der Formel ohne weiteres ersichtlich ist.



Die Synthese eines Di-$\alpha\,\alpha'$-chinolyl-iso-chinolylketon-platin(II)salzes hätte also genau, wie die schon erwähnte Synthese des $\beta\,\beta'\beta''$-Triamintriäthylaminplatin(II)jodid nur bewiesen, daß eine Anordnung der vier Stickstoff-

[33]) B. **42,** 55 [1909]; B. **40,** 3461 [1907].

atome um das Platin auch außerhalb einer Ebene möglich ist, die Frage aber offen gelassen, ob die dreidimensionale Anordnung nicht auch hier ein durch die Verhältnisse erzwungener Ausnahmezustand ist.

Bei dem Versuch, dieses Tetramminsalz darzustellen, gelangte ich jedoch nicht weiter wie bis zur Dichlorodiammin verbindung: $[PtCl_2 \cdot C_9H_6NCOC_9H_6N]$, die beim Zusammentreffen von Kaliumplatin(II)-chlorid und diesem Chinolin selbst in saurer Lösung mit überraschender Leichtigkeit entsteht. Alle Versuche, ein weiteres Mol Chinolyl-iso-chinolylketon in den Komplex einzulagern, um somit das Chlor ionogen zu erhalten, scheiterten. Bei dem Versuch mit Pyridin das Di-Pyridin-$\alpha\alpha'$-chinolyl-iso-chinolylketon-platin(II)chlorid darzustellen, um von hier aus durch geeignete weitere Substitution zu einem asymmetrischen Molekül zu gelangen, zeigte es sich, daß zunächst das $\alpha\alpha'$-Chinolyl-iso-chinolylketon aus dem Komplex herausgedrängt und dann erst durch weitere Mengen Pyridin das Chlor ionogen erhalten wird. Ich erhielt so nacheinander cis-Dichloro-dipyridin-platin(II) und Tetra-pyridin-platin(II)chlorid[34]). Dieser Versuch zeigte eindeutig, daß auf diesem Wege nicht weiter zu kommen ist.

Von anderen aliphatischen und heterocyklischen 1,2, oder 1,3-Diaminen mit nur einer Symmetrieebene existieren bis heute keine brauchbaren präparativen Vorschriften, weil die üblichen Diaminsynthesen (Umsatz der entsprechenden Halogenverbindungen mit Ammoniak bzw. Phtalimidkalium oder die Reduktion der Oxime bzw. Nitrosite) außerordentlich schlechte Ausbeuten ergeben, so daß eine Reindarstellung namentlich bei den höheren Homologen des Aethylendiamin praktisch unmöglich ist. Das einfachste für meine Zwecke brauchbare Diamin ist das 1,2-Isobutylendiamin.

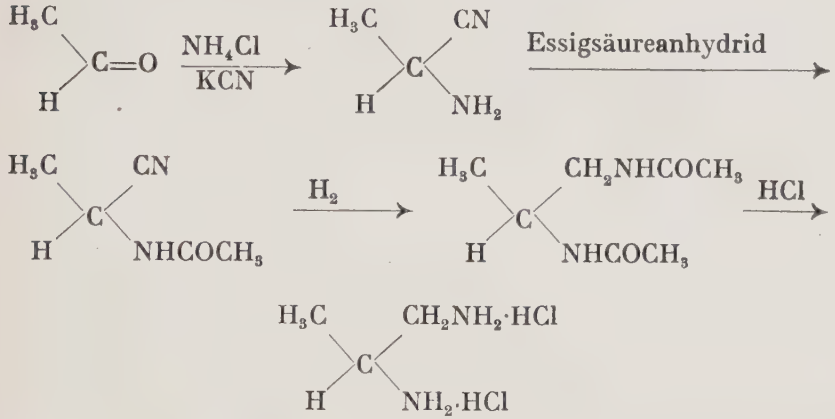
Diese Verbindung ist von Sidowenka[35]) bereits durch Reduktion des entsprechenden Nitrosits mit Zinn und Salzsäure in allerdings sehr schlechter Ausbeute dargestellt worden.

Ich versuchte daher einen prinzipiell neuen Weg, nämlich den der katalytischen Hydrierung, der aus Aldehyden bzw. Ketonen mit Ammonchlorid und Cyankalium leicht zugänglichen Aminonitrilen. Selbstverständlich ist es ausgeschlossen, mit den freien Aminonitrilen zum Ziele zu gelangen, da diese auch unter den mildesten Bedingungen Blausäure abspalten und so jeden Katalysator vergiften. Ich fand aber, daß sich die N-Acetylaminonitrile unter ganz bestimmten Bedingungen völlig blausäurefrei darstellen lassen, und in diesem Zustand mit Platinoxyd als Katalysator hydriert werden können. Als Lösungsmittel verwandte ich nach dem Vorgang

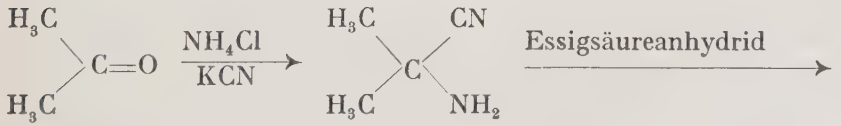
[34]) Weitere Versuche mit Ammoniak u. Anilin statt Pyridin s. im Versuchsteil.
[35]) C. **1907, I** 399.

von W. Carochers und Jones[36]) Essigsäureanhydrid. Hierdurch werden die neugebildeten Aminogruppen augenblicklich acetyliert und so verhindert unter Bildung sekundärer Amine weiter zu reagieren. Dieser Kunstgriff ist wichtig, weil ohne ihn die Bildung sekundärer Amine häufig zur Hauptreaktion wird.

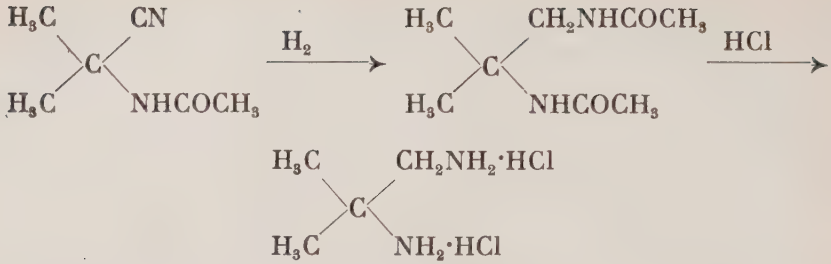
Auf diesem Wege gelang mir die Darstellung von salzsaurem Propylendiamin und salzsaurem Isobutylendiamin. Zum salzsauren Propylendiamin gelangte ich auf folgendem Wege: Alaninnitril (aus Acetaldehyd, Cyankali und Ammonchlorid) wurde acetyliert und durch Hydrierung mit Platinoxyd als Katalysator in einer Lösung von Essigsäureanhydrid in N,N'Diacetylpropylendiamin übergeführt:



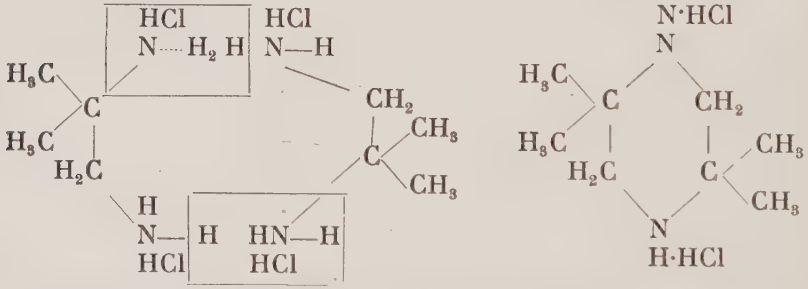
Zu salzsaurem Isobutylendiamin gelangte ich auf völlig analogem Wege wie folgt: Aceton wurde durch Ammonchlorid und Cyankalium in das Isoaminobuttersäurenitril übergeführt, dies durch Essigsäureanhydrid acetyliert und mit Platinoxyd als Katalysator bei einer Temperatur von 60—70° in einer Lösung von Essigsäureanhydrid hydriert, und die so gewonnene N,N'-Diacetylverbindung des Isobutylendiamin durch Verseifung mit konzentrierter Salzsäure in neutrales salzsaures Isobutylendiamin übergeführt. Folgendes Schema veranschaulicht den Reaktionsverlauf:



[36]) Journ. Am. Soc. **47**, 3051 [1925]; C. **1926 I** 1649.



Bei der Verseifung mit konzentrierter Salzsäure bei höherer Temperatur machte ich die Beobachtung, daß die Reaktion nicht im gewünschten Sinne verlief, sondern ein rotes, zähes Öl entstand, aus dem sich mit Alkohol und Äther eine weiße kristalline Substanz isolieren ließ, die sich als ein Tetramethylpiperazinchlorhydrat erwies, und wohl in sekundärer Reaktion aus zwei Molekülen des zunächst gebildeten salzsauren Isobutylendiamin durch Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniumchlorid entstanden ist.



Bei dieser Reaktion ist an und für sich die Möglichkeit der Entstehung zweier Isomere gegeben, nämlich des 2,5 und des 2,4-Tetramethylpiperazinchlorhydrats. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung der letzteren Verbindung ist jedoch gegenüber der Bildung der ersteren sehr gering, da erfahrungsgemäß Ammoniakabspaltung an tertiären Kohlenstoffatomen sehr viel leichter stattfindet als an primären. Auf eine Isolierung der freien Diamine wurde verzichtet, da dies für die nachfolgende Darstellung der Komplexsalze nicht notwendig und höchstwahrscheinlich auch nicht einfach durchzuführen ist. Es genügt in allen Fällen die Base jeweils durch Hinzufügung der äquivalenten Menge Lauge in Freiheit zu setzen. Es sei daher im folgenden unter Isobutylendiamin stets eine solche durch Lauge in Freiheit gesetzte Base verstanden.

Ich ließ zunächst Isobutylendiamin auf Kupfer(II)-salze einwirken. Kupfer(II)hydroxyd wird von einer wässrigen Lösung von neutralem salzsaurem Isobutylendiamin gelöst. Die

Lösung ist tief violett gefärbt und reagiert sauer; dies beweist, daß in der Lösung Tetramminkupfer(II)chlorid vorliegen muß, wie aus der Gleichung

$$Cu(OH)_2 + 2C_4H_8(NH_2)_2 \,.\, (HCl)_2 = [Cu(C_4H_8(NH_2)_2)_2]Cl_2 + 2H_2O + 2HCl$$

hervorgeht. Beim Einengen im Vakuumexikkator erhält man jedoch kein Tetramminsalz, sondern die in der Lösung vorhandene Salzsäure spaltet aus dem Komplex wieder ein Molekül Isobutylendiamin ab, so daß man hellblaues Dichloroisobutylendiaminkupfer(II) erhält.

$$[CuCl_2 \,.\, C_4H_8(NH_2)_2]$$

Bemerkenswert ist, daß das gebildete Dichlorodiammin ohne Kristallwasser kristallisiert.

Das Di-isobutylendiaminkupfer(II)salz (Tetramminsalz) wurde aus Kupfer(II)chlorid und der entsprechenden Menge Isobutylendiamin hergestellt. Auf die Isolierung des in Wasser überaus leichtlöslichen Chlorides wurde verzichtet, sondern direkt das schwerlösliche, schön kristallisierende, dunkelblauviolett gefärbte Bromcampher sulfonat mit α-Brom(d)campher-π-sulfonsaurem Ammonium ausgefällt. Nach den Analysenwerten kristallisiert dieses Salz mit drei Molekülen Kristallwasser. Bei der Trocknung im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° wurden jedoch nur zwei Moleküle Wasser abgegeben.

Die Verbindung ist genau wie das Tetramminkupfer(II)-sulfat ebenfalls gegen Säuren sehr empfindlich; und es ist bei diesem Salz nach dem Kristallwasserbefund fraglich, ob es sich überhaupt um eine einfache Tetramminverbindung mit der Koordinationszahl vier handelt, nachdem W. Wahl[37]) nachgewiesen hat, daß das analog zusammengesetzte Diaquo-diäthylendiaminkupfer(II)sulfat in optisch aktiven Formen spaltbar ist. Dies beweist, daß es sich hier nicht um Tetramminsalz mit der Koordinationszahl vier handelt, sondern um ein Salz mit der Koordinationszahl sechs, wobei die zwei Kristallwasser als Aquogruppen die beiden freien Koordinationsstellen des Oktaeders besetzen; da sonst keine andere Möglichkeit besteht, die optische Aktivität des Diaquodiäthylendiaminkupfer(II)salzes zu erklären. In diesem Falle sind zwei optische Isomere zu erwarten, jedoch nur dann, wenn die beiden Aquomoleküle in cis-Stellung zueinander stehen. Stehen sie jedoch in trans-Stellung zueinander, so ist eine Spaltung in optisch aktive Formen nicht möglich, da das Molekül dann eine Symmetrieebene hat.

Beim Di-isobutylendiaminkupfer(II)-α-brom(d)-campher-π-sulfonat-3aq habe ich indessen weder verschiedene Isomere noch optische Antipoden gefunden. Ein abschlie-

[37]) C. **1928 I** 1377.

ßendes Urteil, was Spaltbarkeit dieser Verbindung anbetrifft, möchte ich nicht fällen, weil unsere optische Apparatur in diesem, wegen der tiefblauen Farbe der Lösung, allein in Betracht kommenden Teil des Spektrums nicht lichtstark genug ist, um genaue Messungen zu ermöglichen.

Aus Kaliumpalladium(II)chlorid und Isobutylendiamin entstand zunächst die entsprechende Vauquelin'sche Verbindung Di-isobutylendiaminpalladium(II)-tetrachloropalladoat $[Pd(C_4H_8(NH_2)_2)_2][PdCl_4]$ als rotbraunes Kristallpulver, der sich nach einiger Zeit wenig gelbes Dichloro-isobutylendiaminpalladium(II) zugesellte $[PdCl_2.C_4H_8(NH_2)_2]$. Überschüssiges Isobutylendiamin löste diese beiden Salze schon in der Kälte innerhalb weniger Stunden auf, indem sich Di-isobutylendiaminpalladium(II)chlorid (Tetramminsalz) bildete

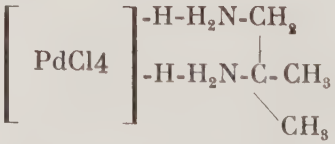
$$[Pd(C_4H_8(NH_2)_2)_2]Cl_2.$$

Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man es in kleinen farblosen kristallwasserfreien Nädelchen.

Daß es sich bei diesem Salz wirklich um ein Tetramminsalz handelt, läßt sich leicht nachweisen, indem man es in wässriger Lösung mit Kaliumpalladium(II)chlorid umsetzt, wobei momentan das schon erwähnte Di-isobutylendiaminpalladium(II)tetrachloropalladoat ausfällt.

Geht man vom Palladium(II)chlorid statt vom Kaliumpalladium(II)chlorid aus, so gelangt man noch zu folgenden Salzen:

Eine Lösung von Palladium(II)chlorid in konzentrierter Salzsäure gibt mit neutralem salzsaurem Isobutylendiamin gelbes Dichloro-isobutylendiaminpalladium(II), allerdings in sehr schlechter Ausbeute, da sich aus der Hauptmenge der angewandten Substanzen braunes, in Wasser überaus leicht lösliches, gut kristallisierendes Isobutylendiammonium-tetrachloropalladoat gebildet hat. Dies ist ein Doppelsalz von Isobutylendiamin und Palladium(II)chlorid.



Zu erwähnen ist noch, daß das Di-isobutylendiaminpalladium(II)-tetrachloropalladoat in zwei Formen auftritt, der normalen rotbraunen und einer weißen (schwer reproduzierbaren) Form, je nach den Versuchsbedingungen. Ob es sich hier um eine Isomerie analog der grünen und roten Form des Magnus'schen Salzes oder ob es sich lediglich um eine Frage der Korngröße handelt,

läßt sich bei den kleinen Mengen nicht feststellen. Die Analyse ergab für beide Formen die gleichen Werte.

Die Darstellung des Bromcamphersulfonats geschah am einfachsten durch doppelten Umsatz von Di-isobutylendiaminpalladium(II)chlorid mit dem Ammoniumsalz der α-Brom(d)-campher-π-sulfonsäure in wässriger Lösung, wobei das in Wasser verhältnismäßig schwer lösliche Bromcamphersulfonat des Tetramminpalladiumsalzes ausfällt.

Die Darstellung des Bromcamphersulfonats nicht nur beim Palladium, sondern auch beim Platin über das Silberbromcamphersulfonat ist nicht ratsam, da das Silber sehr fest den Metallsalzen anhaftet.

Das Bromcamphersulfonat des Tetramminpalladiumsalzes ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Aus beiden Lösungsmitteln kristallisiert es mit einem Molekül Kristallwasser, welches im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd innerhalb 8 bis 10 Stunden vollständig abgegeben wird.

Dieses Salz ließ sich durch Umkristallisierung aus Alkohol in optisch aktive Formen zerlegen, und zwar ist das Salz der linksdrehenden Form mit rechtsdrehender Bromcamphersulfonsäure das schwerer lösliche. Auch die rechtsdrehende Form konnte aus den Mutterlaugen der linksdrehenden Form durch Abdestillation des Alkohols im Vakuum erhalten werden.

Nach Abzug des Drehvermögens der Bromcamphersulfonsäure ergibt sich für das aktive Ion:

$$[\alpha]_D = -9{,}44^\circ \quad [M]_D = -44^\circ$$
$$[\alpha]_D = +7{,}86^\circ \quad [M]_D = +36^\circ$$

Eine Abspaltung der Bromcamphersulfonsäure mit konzentrierter Salzsäure gelang nicht, da hierbei der Komplex unter Bildung von gelbem Dichloroisobutylendiaminpalladium(II) zerstört wurde.

Gegen Kaliumplatin(II)chlorid verhielt sich Isobutylendiamin völlig analog wie gegen Kaliumpalladium(II)chlorid. Es entstand zunächst ein chamoisfarbener kristalliner Niederschlag von Di-isobutylendiamin-platin(II)-tetrachloroplatoat $[Pt(C_4H_8(NH_2)_2)_2][PtCl_4]$, eine dem Magnusgrün entsprechende Verbindung. Neben dieser Verbindung entstand nach einiger Zeit gelbes Dichloroisobutylendiaminplatin(II) $[Pt(C_4H_8(NH_2)_2)Cl_2]$.

Beide Salze lösen sich in überschüssigem Isobutylendiamin, jedoch wesentlich langsamer als die entsprechende Palladiumverbindung, zu Di-isobutylendiaminplatin(II)chlorid

$$[Pt(C_4H_8(NH_2)_2)_2]Cl_2.$$

Dieses Salz kristallisiert aus Alkohol in farblosen feinen kristallwasserfreien Nädelchen. Seine Konstitution als Tetramminsalz läßt sich

an diesem Salz, ebenso wie beim Palladium, durch Fällung mit Kaliumplatin(II)chloridlösung leicht beweisen, da so, das schon oben als Zwischenprodukt erwähnte Di-isobutylendiaminplatin(II)-tetrachloroplatoat entsteht.

Durch doppelten Umsatz mit α-brom(d)campher-π-sulfonsaurem Ammonium läßt sich auch hier das in Wasser verhältnismäßig schwer lösliche Bromcamphersulfonat aus dem Chlorid sehr leicht darstellen.

Dieses Salz kristallisiert aus Wasser mit einem Molekül Kristallwasser. Das Kristallwassermolekül wird sehr leicht abgegeben, sowohl durch Entwässerung im Hochvakuum über Phophorpentoxyd bei Zimmertemperatur, sowie auch durch einfaches Umkristallisieren aus Alkohol.

Die Spaltungsversuche hatten hier keinen sicheren Erfolg. Zwar ergab das Racemat in oft wiederholten Versuchen stets einen molekularen Drehwert von $[M]_D = 546^0$, was dem theoretischen Wert der in dem Salz enthaltenen Bromcamphersulfonsäure entspricht. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gelang es einige Male, den Winkel bis auf $[M]_D = 516^0$ herabzudrücken. Die Änderung des Drehvermögens ist zweifellos realer Natur, braucht aber nicht notwendigerweise auf eine Anreicherung der Linkskomponente zu beruhen; sie könnte ihre Ursache auch in einer geringfügigen Alkoholyse haben, die analytisch nicht mehr nachgewiesen werden kann. Da andererseits eine höherdrehende Fraktion nie isoliert werden konnte, kann die Spaltung in diesem Fall nicht mit Sicherheit als gelungen bezeichnet werden.

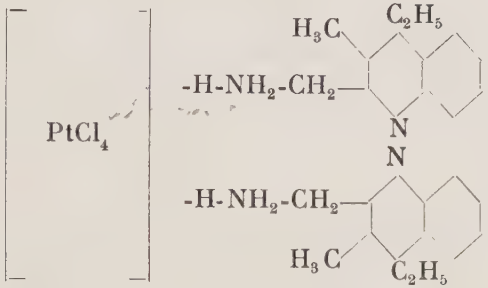
Neben den soeben beschriebenen Metallsalzen mit einem aliphatischen Diamin versuchte ich auch die Darstellung von Platinsalzen mit einem mehrfach substituierten 2-Aminomethyl-chinolin.

Die Darstellungsvorschrift für diesen schwer zugänglichen Körper verdanke ich der außerordentlichen Liebenswürdigkeit von Herrn Professor Kliegl, der seine allgemeine Chinolinsynthese auf eine Anregung von Herrn Professor H. Reihlen hin auf diese Substanz ausdehnte[38]). Salzsaures-2-Aminomethyl-3-methyl-4-äthylchinolin ist über folgende Zwischenstufen zugänglich: Anthranilsäuremethylester wird mit Aethylmagnesiumbromid grignardiert, das so entstandene tertiäre Carbinol mit Chloracetylchlorid in das entsprechende Benzmethoxazin übergeführt und aus diesem durch Kondensation mit Phosphoroxydchlorid substituiertes Chlorchinolin erhalten. Durch Verbackung mit Phtalimidkalium erhält man die entsprechende Doppelverbindung, die zunächst alkalisch und hierauf sauer verseift wird. Das so dargestellte salzsaure 2-Aminomethyl-3-methyl-4-äthylchinolin erhält man

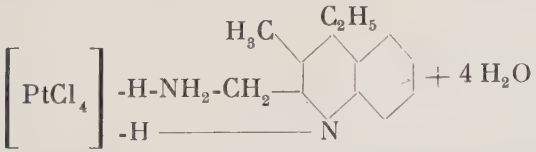
[38]) K. Volck, Dissertation Tübingen, S. 44 [1930].

trotz der vielen Zwischenprodukte in einer verhältnismäßig guten Ausbeute von ca. 25 % (berechnet auf Anthranilsäuremethylester).

Versetzt man eine Lösung dieses salzsauren Salzes mit Kaliumplatin(II)chlorid, so erhält man momentan einen rosafarbenen mikrokristallinen Niederschlag von Bis-2-methylammonium-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-tetrachloroplatoat.



Das Aminochinolin hat in diesem Falle also als einsäurige Base fungiert. Bei dem Versuch, diese Verbindung aus verdünnter Salzsäure umzukristallisieren, wurde ein Molekül Aminochinolin in Form seines salzsauren Salzes abgespalten, und es entstand 2-Methylammonium-[3-methyl-4-äthylchinolin]-tetrachloroplatoat, in dem das Aminochinolin nunmehr zweibasisch reagiert. Dieses Salz kristallisiert in schönen roten Nädelchen mit vier Molekülen Kristallwasser und ist in Wasser überaus schwer löslich. Die rote Farbe erweist, daß es sich um ein echtes Salz der Platin(II)chlorwasserstoffsäure handelt. Die ausgesprochene Schwerlöslichkeit in Wasser ist insofern merkwürdig, weil die Verbindung vier Moleküle Kristallwasser enthält, was bei schwerlöslichen Verbindungen sehr selten vorkommt.



Aus dem Bis-2-methylammonium-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-tetrachloroplatoat läßt sich durch langes Kochen mit Wasser (ca. 48 Stunden) das Tetramminsalz Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthylchinolin]-platin(II)-chlorid darstellen. Es werden durch das Kochen mit Wasser anscheinend zwei Moleküle Salzsäure abgespalten; das so freigewordene Aminochinolin reagiert dann sofort mit dem Platin(II)-chlorid im gewünschten Sinne. Der Versuch, die Salzsäureabspaltung

mit Alkali oder Natriumkarbonat zu erzwingen, scheiterte, da in diesem Falle stets Platin und sonstige Zersetzungsprodukte des Aminochinolins sich bildeten.

Zur Darstellung des Tetramminsalzes verfährt man jedoch bequemer auf dem beim Platin und Palladium mit Isobutylendiamin beschriebenen Wege, indem man durch äquivalente Mengen Lauge in Freiheit gesetztes Aminochinolin mit Kaliumplatin(II)chlorid umsetzt. Freilich verläuft die Reaktion weit weniger glatt als mit Isobutylendiamin. Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Aminochinolins erhält man zunächst eine unerfreuliche Schmiere. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen und darauffolgendem kurzen Aufkochen wird von dieser Schmiere abfiltriert. Aus dem zur Trockne eingedampften Filtrat läßt sich mit absolutem Alkohol das gewünschte Tetramminplatin(II)chlorid herauslösen; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Bemerkenswert ist, daß sowohl das Chlorid wie das noch zu beschreibende Bromcamphersulfonat nicht farblos, wie die meisten Tetramminplatinsalze, sondern gelb gefärbt ist. Das einzige mir bekannte (ebenfalls gelb) farbige Tetramminsalz ist das von A. Rosenheim und W. Händler[39]) beschriebene Di-1,3,4-m-toluylendiamin-platin(II)chlorid.

Wegen der außerordentlichen Leichtlöslichkeit des Chlorides wurde auf eine Reindarstellung desselben verzichtet, und direkt durch doppelten Umsatz mit α-brom(d)-campher-π-sulfonsaurem Ammonium das entsprechende in Wasser sehr schwer lösliche Bromcamphersulfonat des Tetramminsalzes dargestellt. Es kristallisiert mit vier Molekülen Kristallwasser, die im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur leicht abgegeben werden. Durch Umkristallisation aus absolutem Alkohol, in dem es viel leichter löslich ist als in Wasser, erhält man es kristallwasserfrei.

Durch doppelten Umsatz mit Kaliumplatin(II)chlorid läßt sich sowohl das Chlorid wie auch das Bromcamphersulfonat in das hellbraune Di-2-aminomethyl-[3methyl-4-äthyl-chinolin]-platin(II)tetrachloroplatoat (Magnusgrün) überführen, so daß auch in diesem Fall die Konstitution als Tetramminsalz bewiesen ist.

Bei der Darstellung des Bromcamphersulfonats aus der stark eingeengten Lösung des rohen Chlorids fällt nicht das Racemat, sondern ein an Linksbase sehr angereichertes Produkt aus. Schon nach zwei bis drei weiteren Umkristallisationen aus Wasser ist der Endwert der Drehung erreicht. Nach Abzug des Drehwerts der Bromcamphersulfonsäure ergibt sich für das aktive Ion:

$$[\alpha]_D = -23{,}3^\circ \quad [M]_D = -144^\circ$$

[39]) B. **59**, 1387 [1926].

Die Polarisationsmessungen wurden in alkoholischen Lösungen ausgeführt. Kocht man das Salz in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler, so tritt Racemisation in erheblichem Maße ein, die sich in einem Ansteigen des Drehwertes zu erkennen gibt.

Da die Mutterlauge der l-Form der Base von Zersetzungsprodukten des Aminochinolins stark verunreinigt ist und auch nur kleine Mengen Platinsalz im Verhältnis zu diesen in ihr vorhanden waren, glaubte ich im Hinblick auf den Racemisierungsversuch auf die Isolierung der d-Form verzichten zu können.

Eine Abspaltung der Bromcamphersulfonsäure mit konzentrierter Salzsäure ist hier ebensowenig möglich wie bei den entsprechenden Salzen des Isobutylendiamins; da Zersetzung eintritt unter Bildung des Dichlorodiaminplatin (II).

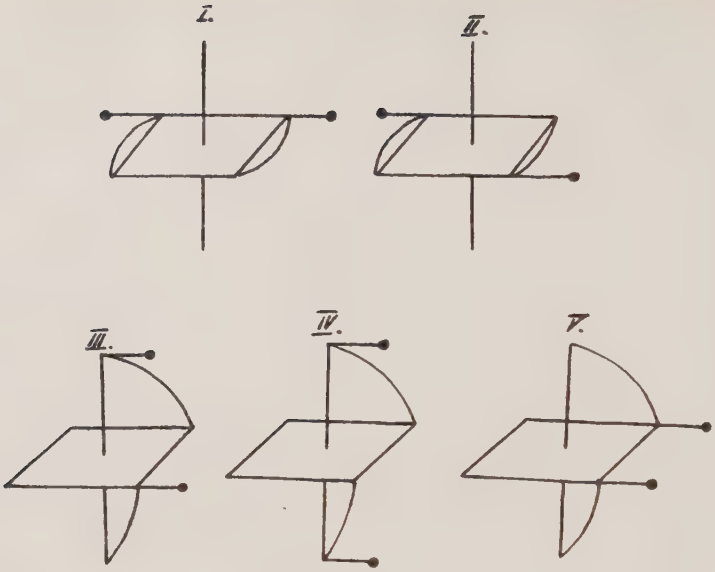
Zum Schluß sei ausdrücklich bemerkt, daß diese Versuche zwar mit völliger Sicherheit beweisen, daß die vier Stickstoffatome bzw. die durch sie gebildeten Ringe nicht in einer Ebene liegen. Die Tatsache der optischen Aktivität beweist aber noch nicht zwingend, daß das Zentralatom im Schwerpunkt eines Tetraeders liegt, es ist vielmehr auch möglich, die Isomerie nach einem Vorschlag von A. Hantzsch[40]) auf Grund des Oktaederschemas zu erklären, und diese Salze als Pseudosalze zu betrachten, die in wässriger Lösung unter Einlagerung von zwei Molekülen Wasser in die entsprechenden Diaquosalze übergehen. Ich halte diese Annahme für wenig wahrscheinlich, weil gerade die Sulfosäuren zur Pseudo- bzw. Komplexsalzbildung nur wenig Neigung zeigen. Außerdem müßten in diesem Falle nicht weniger als fünf isomere Reihen erwartet werden, wie folgendes Schema wiedergibt (wobei der kurze Strich an den Bogen jeweils die CH_2-NH_2-Seite des Diamins bedeutet).

Von diesen fünf Reihen könnten nur drei (III—V) in optisch aktive Formen auftreten, und zwar die drei cis-Formen, die erfahrungsgemäß weniger stabil sind als die trans-Formen. Man muß also annehmen, daß wir entweder die Existenz dieser Isomeren übersehen haben, oder daß aus unbekannten Gründen eine der drei cis-Formen energetisch so bevorzugt ist, daß praktisch nur sie entsteht. Obwohl ich dies nicht für sehr wahrscheinlich halte, weise ich ausdrücklich darauf hin, daß es prinzipiell möglich ist.

Da diese Frage gegenüber der grundsätzlichen, ob plane oder nichtplane Anordnung vorliegt, von ganz untergeordneter Bedeutung ist, und ich zudem glaube, daß sie auf anderem Wege eindeutig entschieden werden kann, soll hier auf eine nähere Diskussion derselben verzichtet werden.

---

[40]) Z. anorg. Chem. **187**, 241 [1930].


I.
II.
III.
IV.
V.

Praktischer Teil.

Vorbemerkungen zu den einzelnen Versuchen.

a) Zu den Analysen.

Die Platin-Bestimmungen wurden durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure in der Platinschale und nachfolgendem Ausglühen bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt.

Das Palladium konnte, da es stets nur in organischen Verbindungen in Abwesenheit anderer Metalle vorlag, sehr einfach als Metall bestimmt werden; durch trockenes Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrom und nachfolgendem Erkalten im Kohlensäurestrom. Die organischen Bestandteile sublimierten hierbei ab.

b) Zu den Hydrierungen.

Bei den Angaben über aufgenommene Wasserstoffmengen ist die zur Reduktion des Platinoxydkatalysators selbst benötigte Menge (300 ccm pro Gramm) stets in Abzug gebracht.

Auch wurden die Hydrierungen immer abgebrochen, nachdem etwas über die theoretische Menge aufgenommen war, obwohl dabei in vielen Fällen die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff noch nicht erschöpft war.

c) Zur Nomenklatur.

Die Namen meiner Aminverbindungen sind oft sehr lang, z. B. Di-2-aminomethyl-3-methyl-4-äthylchinolinplatin(II)-tetrachloroplatoat. Zur Erleichterung der Übersicht gebe ich deshalb außer dem korrekten Namen jeweils den Vulgärnamen der entsprechenden Ammoniakverbindung an. Für obiges Beispiel also Magnusgrün.

d) Zu den optischen Messungen.

Über das Drehvermögen des α-brom(d)-campher-π-sulfonsauren Ammoniums liegen bis heute nur Werte für das

Natriumlicht (5893 Å) vor. Ich habe die Werte für verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Teil des Spektrums, und zwar für wässrige und alkoholische Lösung bestimmt. Es wurden verhältnismäßig konzentrierte Lösungen verwandt, nämlich 5,486 g zu 100 ccm Wasser bzw. 1,7512 g zu 100 ccm abs. Alkohol. Ich überzeugte mich auch noch, daß die Werte von der Konzentration praktisch unabhängig sind.

Alle Polarisationsmessungen wurden im Landolt'schen Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld neuester Konstruktion ausgeführt. Das Licht wurde spektroskop monochromatisiert. Alle hier angeführten Messungen wurden im 4 dm Rohr bei 18 bis 20° ausgeführt.

Lösungsmittel		Wasser			abs. Alkohol		
Å		α	$[\alpha]$	[M]	α	$[\alpha]$	[M]
6563	C	13,58	61,9	203	5,01	71,5	235
5893	D	18,26	83,2	273	6,79	96,9	318
5463	Hg_{gr}	22,90	104,4	342	8,48	121,1	397
4861	F	32,77	149,3	490	12,52	178,7	586
4358	Hg_{bl}	51,90	236,5	776	19,24	174,7	901

Platin(II)-Salze mit $\alpha\alpha$'Chinolyl-iso-chinolylketon.

1. Neutrales salzsaures $\alpha\alpha$'Chinolyl-iso-chinolylketon.

Das Keton wurde dargestellt nach E. Vongerichten und W. Homann [41]) aus Isochinolinrot durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Die Darstellung des salzsauren Salzes aus wässriger Lösung macht infolge seiner außerordentlichen Leichtlöslichkeit und infolge seiner weitgehenden hydrolytischen Zersetzung Schwierigkeiten. Deshalb wurde das Keton in sehr fein pulverisiertem Zustand in ätherische Salzsäure gegeben und kurze Zeit kräftig geschüttelt. Es bildet sich gelblichgrünes Chlorhydrat. Smp. 68—69° (unter Zersetzung).

0,3011 g Subst.: 0,2376 g AgCl

$C_{19}H_{14}ON_2Cl_2$ (357) ber. Cl 19,86, gef. Cl 19,52.

2. $\alpha\alpha$'Chinolyl-iso-chinolylketon-dichloro-platin (II). (Dichlorodiamminplatin(II). 3,6 g (0,01 Mol) salzsaures $\alpha\alpha$'Chinolyl-iso-chinolylketon wurden unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5,0 g Kaliumplatin(II)chlorid in 50 ccm Wasser versetzt. Es fiel sofort ein hellbrauner Niederschlag aus. Ausbeute 5,3 g = 96% der Theorie.

0,3300 g Subst.: 0,1170 g Pt, 0,6800 g Subst.: 0,3560 g AgCl, 0,1646 g Subst.: 0,2524 g CO_2, 0,0347 g H_2O. $C_{19}H_{12}ON_2ClPt$ (550,2)

[41]) B. **45**, 3450 [1912].

ber. C 41,44 H 2,20 Cl 12,89 Pt 35,48
gef. C 41,82 H 2,36 Cl 12,95 Pt 35,46

3. Es gelang nicht, ein zweites Molekül Keton an das Platin anzulagern. Es war zu diesem Zweck Kaliumplatin(II)chlorid mit überschüssigem αα'Chinolyl-iso-chinolylketon sechs Tage lang im Einschlußrohr in der Wasserbadkanone erhitzt worden. Es entstand jedoch nur obige Dichloroverbindung. Als bei einem Versuch die Temperatur auf 150° gesteigert wurde, war schon nach sechs Stunden völlige Zersetzung eingetreten.

4. Versuche zur Darstellung von Tetramminplatin(II)salzen vom allgemeinen Typus $[PtA_2B$ [41a])$]Cl_2$.

a) A = Ammoniak.

1,1 g (0,002 Mol) Dichloro[-αα'chinolyl-iso-chinolylketon]-platin-(II) wurden auf dem Wasserbad mit 20 ccm konz. Ammoniak und 1 g Ammonchlorid erwärmt. Die Substanz färbte sich nach kurzer Zeit tief braun und ging teilweise in Lösung. Es wurde noch weiterhin zwei Tage auf dem Wasserbad erwärmt, ohne daß eine sichtbare Veränderung eintrat. Die Lösung wurde von dem braunen Niederschlag abfiltriert. Sie war farblos und gab, nachdem alles überschüssige Ammoniak verkocht war, mit Kaliumplatin(II)chloridlösung sofort einen Niederschlag von Magnusgrün (Tetramminplatin(II)-tetrachloroplatoat). Pt. ber. 64,35, gef. 64,03.

Das Ammoniak hat also nicht nur das Chlor, sondern auch das Keton aus dem Komplex verdrängt. Der braune Rückstand, der den größten Teil des angewandten Platin enthält, ist in Methylalkohol löslich, jedoch uneinheitlich; er enthält 21—23 % Platin.

b) A = Anilin.

2,2 g (0,004 Mol) Dichloro[-αα'chinolyl-iso-chinolylketon]-platin-(II) werden mit einer Lösung von 0,8 g Anilin in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt. Es tritt, wie im vorigen Versuch, teilweise Lösung ein, während sich der Rückstand rotbraun färbt. Die rotgefärbte Lösung wird abfiltriert; sie gibt, mit einer Lösung von Kaliumplatin(II)chlorid versetzt, einen gelbbraunen kristallinen Niederschlag. Dies läßt darauf schließen, daß sich durch das Anilin Tetraanilinplatin(II)chlorid gebildet hat, worauf auch die rote Farbe schließen läßt [42]). Der Rückstand enthält 44—45 % Platin. Auch hier gelang es nicht, eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

[41a]) αα'Chinolyl-isi-chinolylketon.
[42]) Raewski, Compt. rend. **26**, 424 [1848].

c) A = Pyridin.

Die Dichloroverbindung (Versuch 2) ist in Pyridin löslich; doch kristallisiert aus diesen Lösungen, je nach der Menge des angewandten Pyridins, entweder cis-Dichloro-dipyridin-platin-(II) oder Tetrapyridin-platin(II)chlorid aus.

1,1 g (0,002 Mol) Dichloro[αα'chinolyl-iso-chinolylketon]platin(II) werden in der Wärme in 10—20 ccm Pyridin gelöst. Beim Erkalten kristallisieren weiße Nädelchen aus, die sich als Tetrapyridin-platin(II)chlorid erweisen. Pt ber. 33,53, gef. 33,40.

Behandelt man jedoch nur mit 5 ccm Pyridin, so erhält man beim Abkühlen cis-Dichloro-dipyridin-platin(II)chlorid in quantitativer Ausbeute. Pt ber. 46,03, gef. 45,70.

In beiden Fällen erhält man durch Einengen der Mutterlauge das αα'Chinolyl-iso-chinolylketon unverändert zurück.

Aliphatische 1,2-Diamine.

5. Der Versuch, aus Propylenbromid mit Phtalimidkalium Propylendiamin nach der Gabriel'schen Methode darzustellen, gelang nicht. 20,3 g (0,1 Mol) Propylenbromid wurden mit 55 g (3—4facher Überschuß) Phtalimidkalium innig verrieben, und auf dem Ölbad (175°) einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser und hierauf mit verdünnter Natronlauge behandelt. Es hinterblieb ein Rückstand, der aus Eisessig umkristallisiert wurde. Smp. 238°.

Es handelt sich um Phtalimid; das Propylenbromid hat offenbar Bromwasserstoff abgespalten, und das dadurch entstandene Allylen ist als Gas entwichen. Der Bromwasserstoff hat das Phtalimidkalium unter Bildung von Phtalimid und Kaliumbromid zerlegt (Phtalimid Smp. 236—237°).

0,1215 g Subst.: 10,2 ccm N_2 (22,0°, 737 mm)
$C_8H_5O_2N$ (147) ber. N 9,52, gef. N 9,42.

Ein Versuch, die Reaktion im Bombenrohr bei 150° auszuführen, zeigt dasselbe Ergebnis.

Propylendiamin.

6. α-Acetaminopropionsäurenitril wurde aus 13,2 g (etwas über 0,3 Mol) Acetaldehyd, 18 g Ammonchlorid und 20 g Cyankalium nach der Vorschrift von Zelinsky und Stadnikow[43]) dargestellt. Die im Vakuum (15 mm Hg) zwischen 68° und 75° übergehende Fraktion wird acetyliert, indem man sie nach der Vorschrift von Delépine[44]) in 50 ccm Benzol löst und mit 6,3 g

[43]) B. **41**, 2061 [1908].
[44]) Bl. [3] **29**, 1193 [1903].

Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eindampfen zur Trockene erhält man die Substanz. Es hat sich als vorteilhafter erwiesen, aus Essigester umzukristallisieren statt aus Alkohol, wie Delépine angibt. Smp. 102°. Ausbeute 4,2 g = 12,5% der Theorie.

7. NN'diacetylpropylendiamin. 2,0 g α-Acetaminopropionsäurenitril wurden in 50 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und bei Zimmertemperatur unter Zusatz von 0,3 g Platinoxydkatalysator hydriert. Dauer der Hydrierung vier Stunden.

Wasserstoffaufnahme ber. 800 ccm, gef. 878 ccm (red.) = 110 % der Theorie.

Die hydrierte Lösung wurde vom Platin abfiltriert (am besten durch ein Tierkohlefilter) und im Vakuum bei 38° eingeengt. Es hinterblieben weiße Kristalle, die aus Essigester umkristallisiert wurden. Smp. 138° (in Übereinstimmung mit Strake[45]), der die Verbindung auf anderem Wege erhalten hat). N ber. 17,72, gef. 17,77.

1,2-Isubutylendiamin.

8. α-Aminoisobuttersäurenitril wurden nach J. v. Dubsky und W. D. Wensink[46]) dargestellt, indem man 116 g (2 Mol) Aceton, 110 g Ammonchlorid und 140 g Cyankalium mit Äther überschichtet und turbiniert. Die von den Autoren zu 36% angegebene Ausbeute läßt sich auf 50—60 % steigern, wenn man statt zwei Stunden zu turbinieren und nur zweimal auszuäthern, zehn Stunden turbiniert und acht bis zehn mal ausäthert.

Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Kp. 51° (15 mm Hg). Das Destillat muß völlig farblos sein. Ausbeute 96 g = 57 % der Theorie (auf Aceton berechnet).

9. α-Acetaminoisobuttersäurenitril. Man gibt unter Eiskühlung zu 51 g (0,5 Mol) Essigsäureanhydrid tropfenweise 42 g (0,5 Mol) α-Aminoisobuttersäurenitril (frisch destilliert). Die Lösung muß hierbei ganz farblos bleiben, und ist es hierzu erforderlich das Nitril in das Essigsäureanhydrid zu geben[47]). Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei. Dieser wird aus säurefreiem Essigester umkristallisiert, der sich auch hier als das geeignetste Lösungsmittel erwies. Die Kristalle wurden mit Äther gewaschen. Smp. 106° (in Übereinstimung mit G. Hellsing[48]). Ausbeute 51,4 g. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch 6,7 g erhalten werden, also insgesamt 58,1 g = 92% der Theorie.

---

[45]) B. **21,** 2359 [1888].
[46]) B. 49, 1136 [1916].
[47]) Gibt man umgekehrt Essigsäureanhydrid zum Nitril, so färbt sich die Reaktionsmasse braun, und es ist kaum möglich, die so erhaltene Acetylverbindung derart zu reinigen, daß sie sich hydrieren läßt.
[48]) B. 37, 1922 [1904].

10. NN'-diacetylisobutylendiamin. 42 g (0,33 Mol) α-Acetaminoisobuttersäurenitril wurden in 150 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und unter Zugabe von 0,6 g Platinoxydkatalysator bei 60 bis 70° der Hydrierung unterworfen. (Man gibt den Katalysator am besten in mehreren Portionen hinzu; auch Schütteln mit Luft — ca 10 Minuten — bringt eine verlangsamte Hydrierung wieder in Gang.) Dauer der Hydrierung 6—8 Stunden [49]). Wasserstoffaufnahme ber. 14 930 ccm, gef. 15 570 (red.) = 104 % der Theorie.

Die hydrierte Lösung wurde mit Tierkohle versetzt, kurz aufgekocht und abfiltriert. Aus dem gelb-roten Filtrat wurde das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Essigsäure im Vakumm (15 mm Hg) bei 38° abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten. (Sollte der zurückbleibende zähe rote Sirup nicht erstarren, so versetzt man ihn mit einigen ccm Essigester und abs. Äther, worauf er nach kurzem Verreiben zu einer dicken weißen Kristallmasse erstarrt.) Das Rohprodukt wurde aus Essigester umkristallisiert. Smp. 99°. Ausbeute 46 g = 80,1 % der Theorie.

NN'-diacetylisobutylendiamin ist in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Essigester und Benzol löslich; unlöslich in abs. Äther 0,1771 g Subst.: 0,3619 g CO_2, 0,1497 g H_2O; 0,1655 g Subst.: 23,9 ccm N_2 (22°, 739 mm).

$C_8H_{16}O_2N_2$ (172,1) ber. C 55,80 H 9,37 N 16,28.
gef. C 55,73 H 9,46 N 16,25.

11. Neutrales salzsaures 1,2-Isobutylendiamin. 34,4 g (0,2 Mol) NN'-diacetylisobutylendiamin wurden auf dem Wasserbad mit konz. Salzsäure verseift und bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, wobei jede starke Erhitzung zu vermeiden ist (s. Versuch 12). Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Kristallbrei von salzsaurem Isobutylendiamin. Das Salz läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Ausbeute 30,3 g = 94% der Theorie. 0,0944 g Subst.: 0,1027 g CO_2, 0,0765 g H_2O. 0,1324 g Subst.: 20,6 ccm N_2 (22,5°, 738 mm). 0,1194 g Subst.: 0,2121 g AgCl.

$C_4H_{14}N_2Cl_2$ (161) ber. C 29,83 H 8,78 N 17,40 Cl 44,05.
gef. C 29,67 H 9,07 N 17,45 Cl 43,95.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und reagiert gegen Lackmus neutral.

12. Salzsaures 2,5-Tetramethylpiperazin. 10 g NN'-acetylisobutylendiamin werden mit konz. Salzsäure etwa ½ bis 1 Stunde über freier Flamme stark erhitzt. Das gebildete Ammon-

[49]) Die Dauer der Hydrierung ist stark von der Güte des Katalysators und der Reinheit der Ausgangsmaterialien abhängig und schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 4¾ Stunden im günstigsten und 17½ Stunden im ungünstigsten Falle. Die Hydrierung läßt sich auch bei Zimmertemperatur durchführen, doch dauert sie dann mehrere Tage.

chlorid sublimiert fort, und es hinterbleibt beim Erkalten ein roter zäher öliger Sirup, der zum Teil erstarrt. Umkristallisation aus abs. Alkohol ergeben 4,2 g salzsaures 2,5 Tetramethylpiperazin (Ausbeute 34 % der Theorie).

0,2144 g Subst.: 0,3487 g CO_2, 0,1808 g H_2O. 0,1128 g Subst.: 13,1 ccm N_2 (18°, 735 mm). 0,1239 g Subst.: 0,1665 g AgCl.

$C_8H_{20}N_2Cl_2$ (215,1)	ber.	C 44,63	H 9,37	N 13,02	Cl 32,97.
	gef.	C 44,36	H 9,44	N 13,18	Cl 33,25.

13. Der Versuch, die Base in der üblichen Weise durch ihr Chloroplateat zu charakterisieren, führte überraschenderweise nicht zu diesem Salz, sondern zu einer Doppelverbindung von einem Mol salzsaurem Isobutylendiamin und einem Mol Platinchloridchlorwasserstoffsäure

$$H_2PtCl_6 \cdot C_4H_8(NH)_2 \cdot (HCl)_2$$

0,8 g (0,005 Mol) salzsaures Isobutylendiamin gelöst in 10 ccm Wasser, werden zu einer Lösung von 2,6 g (0,005 Mol) kristallisierter Platinchloridchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser gegeben. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich das Doppelsalz in zentimeterlangen orangeroten Prismen aus. Ausbeute 2,4 g = 85 % der Theorie. 0,1383 g Subst.: 0,0467 g Pt, 0,1009 g Subst.: 0,2011 g AgCl.

$C_4H_{16}N_2Cl_8Pt$ (571)	ber.	Pt 34,18	Cl 49,68.
	gef.	Pt 33,77	Cl 49,31.

Kupfer(II)salze mit 1,2-Isobutylendiamin.

14. Dichloro-isobutylendiamin-kupfer(II). Zu einer Lösung von 6,4 g (0,04 Mol) neutralem salzsaurem Isobutylendiamin in 25 ccm Wasser wurde die berechnete Menge frisch gefälltes Kupfer(II)hydroxyd gegeben. (Aus 5,0 g [0,02 Mol] Kupfer(II)sulfat und 20 ccm 2n-Natronlauge.) Das salzsaure Isobutylendiamin löst das Kupfer(II)hydroxyd mit tief violetter Farbe auf. Die Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Durch Einengen im Vakuumexsikkator kristallisierten aus dieser tief violetten Lösung hellblaue Plättchen von Dichloro-isobutylendiamin-kupfer(II). Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert vollkommen wasserfrei.

0,1235 Subst.: 13,8 ccm N_2 (19°, 738 mm), 0,1983 g Subst.: 0,5645 Cu, 0,1850 g Subst.: 0,2351 g AgCl.

$C_4H_{12}N_2Cl_2Cu$ (222,6)	ber.	Cu 28,56	Cl 31,86	N 12,59.
	gef.	Cu 28,47	Cl 31,44	N 12,68.

15. Di-Isobutylendiamin-kupfer(II)-α-brom(d)-campher-π-sulfonat (Tetramminsalz). Diese Verbindung läßt sich am einfachsten darstellen, indem man zu einer Lösung von 2,7 g (0,02 Mol) Kupfer(II)chlorid in 10 ccm Wasser eine Lösung von 6,5 g (0,04 Mol) neutralem salzsaurem Isobutylendiamin mit der be-

rechneten Menge Natronlauge (20 ccm 4 n) gibt. Versetzt man nunmehr diese tief violett gefärbte Lösung mit einer solchen von 13 g (0,04 Mol) α-brom(d)campher-π-sulfonsaurem Ammonium in 50 ccm Wasser, so fällt sofort ein dunkel violetter kristalliner Niederschlag des Bromcamphersulfonats aus. Ausbeute 14,0 g (durch Einengen der Mutterlauge konnten noch 2,3 g des Salzes gewonnen werden). Ausbeute insgesamt 16,3 g = 91 % der Theorie.

0,2935 g Subst.: 0,0207 g Cu, 0,1781 g Subst.: 0,2400 g CO_2, 0,1020 g H_2O. 0,4029 g Subst.: 23,1 ccm N_2 (24 °, 735 mm). 0,2068 g Subst.: 0,0082 g H_2O.

0,1200 g Subst.: 0,0082 g Cu, 0,2459 g Subst.: 0,3292 g CO_2. 0,1433 g H_2O. 1,5106 g Subst: 0,0624 g H_2O.

$C_{28}H_{52}O_8N_4Br_2S_2Cu+3H_2O$ (913,9)

ber.	Cu 6,96	C 36,77	H 6,40	N 6,13	H_2O 3,94.
gef.	Cu 7,05	C 36,75	H 6,41	N 6,4	H_2O 3,97.
gef.	Cu 6,83	C 36,51	H 6,52		H_2O 4,13.

Nach obigen Analysen kristallisiert das Salz zweifellos mit drei Molekülen Kristallwasser, indessen werden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei 60° nur zwei Moleküle Kristallwasser abgegeben.

Palladium(II)salze mit 1,2-Isobutylendiamin.

16.a. Dichloro-isobutylendiamin-palladium(II) (Dichloro-diamminpalladium). 3,6 g (0,02 Mol) Palladium(II)-chlorid wurden unter Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salzsäure in 25 ccm Wasser gelöst, und mit einer Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) neutralem salzsaurem Isobutylendiamin in 5 ccm Wasser versetzt. Auf Zugabe von konz. Salzsäure fällt beim Abkühlen in Eis nach kurzem Reiben gelbes Dichloro-isobutylendiamin-palladium(II) aus, das aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann. Ausbeute 2,0 g. = 38 % der Theorie.

0,1280 g Subst.: 0,0509 g Pd, 0,1007 g Subst.: 9,6 ccm N_2 (21°, 738 mm).

$C_4H_{12}N_2Cl_2Pd$ (265,7)	ber.	Pd 40,15	N 10,54.
	gef.	Pd 39,77	N 10,75

16. b. 1,2-Isobutylendiammonium-tetrachloro-palladoat. Engt man das rotbraune Filtrat des vorigen Versuches auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene ein, so kristallisieren aus der Lösung beim Erkalten lange braune Nadeln aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Ausbeute 3,9 g = 57 % der Theorie (berechnet auf ursprünglich angewandte Menge Palladium(II)chlorid).

0,1021 g Subst.: 0,0322 g Pd.

$C_4H_{14}N_2Cl_4Pd$ (338,7) ber. Pd 31,51, gef. Pd 31,54.

17. Di-isobutylendiamin-palladium(II)chlorid (Tetramminsalz). Zu einer Lösung von 8,2 g (0,025 Mol) Kaliumpalladium(II)chlorid in 50 ccm Wasser läßt man eine Lösung von 8,3 g (0,05 Mol) neutralem salzsaurem Isobutylendiamin in 50 ccm Wasser und der berechneten Menge Natronlauge (25 ccm 4 n) langsam zutropfen. Es bildet sich sofort ein chamoisfarbener Niederschlag, der aber innerhalb weniger Stunden in Lösung geht. Es bleibt nur ein ganz kleiner Teil einer hellgrauen Substanz ungelöst, von der abfiltriert wird. Die farblose Lösung wird zum Trocknen eingedampft und das Di-isobutylendiamin-palladium(II)chlorid durch drei- bis viermaliges Extrahieren mit je 100 ccm absolutem Alkohol von den Alkalichloriden abgetrennt. Aus den alkoholischen Extrakten kristallisiert das Palladiumsalz nach dem Einengen in kleinen weißen Nädelchen aus [50]).

Auch dieses Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich. Ausbeute 7,3 g = 83 % der Theorie.

0,1532 g Subst.: 0,0462 g Pd, 0,1128 g Subst.: 16,0 ccm N_2 (21°, 736 mm).

$C_8H_{24}N_4Cl_2Pd$ (353,8) ber. Pd 30,16 N 15,84.
gef. Pd 30,16 N 15,95.

18. a. Di-isobutylendiamin-palladium(II)tetrachloropalladoat (Vauquelin'sches Salz). Eine Lösung von 1,8 g (0,005 Mol) Di-isobutylendiamin-palladium(II)chlorid in 25 ccm Wasser werden zu einer Lösung von 1,6 g (0,005 Mol) Kaliumpalladium(II)chlorid in 50 ccm Wasser gegeben. Das obige Salz fällt sofort als hellbrauner kristalliner Niederschlag aus, der sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisieren läßt. Ausbeute quantitativ.

0,1248 g Subst.: 0,0501 g Pd.

$C_8H_{24}N_4Cl_4Pd_2$ (531,4) ber. Pd 40,15, gef. Pd 40,14.

18. b. Fällt man obiges Salz aus heißer sehr verdünnter Lösung von Di-isobutylendiamin-palladium(II)chlorid mit Kaliumpalladium(II)-chloridlösung, so erhält man die Vauquelin'sche Verbindung manchmal in Form eines weißen Kristallpulvers; genau so wie die Darstellung der roten Form des Magnusgrüns, ist dieser Versuch schlecht reproduzierbar. Das weiße Salz ist in Wasser ebenso unlöslich wie das braune.

Eine Palladiumbestimmung zeigt, daß es die gleiche Zusammensetzung hat wie das oben dargestellte Salz.

0,2536 g Subst.: 0,1015 g Pd.

$C_8H_{24}N_4Cl_4Pd_2$ (531,4) ber. Pd 40,15 gef. Pd 40,02.

[50]) Das Salz läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch absoluten Äther ausfällen, jedoch erhält man es hierbei in so fein verteiltem Zustand, daß es sich sehr schlecht filtrieren läßt.

19. Di-isobutylendiamin-palladium(II)-tetrachloroplatoat $[Pd(C_4H_8(NH_2)_2)_2][PtCl_4]$. Zu einer Lösung von 1,4 g (0,004 Mol) Di-isobutylendiamin-palladium(II)chlorid in 25 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 1,7 g (0,004 Mol) Kaliumplatin(II)-chlorid in 25 ccm Wasser. Es fällt sofort ein hellrosa Niederschlag mikroskopisch kleiner Nädelchen aus. Ausbeute 2,0 g = 80 % der Theorie.

0,2030 g Subst.: 0,0989 g Pd+Pt, 0,2762 Subst.: 22,5 ccm N_2 (20,5°, 734 mm).

$C_8H_{24}N_4Cl_4PtPd$ (620) ber. Pd+Pt 48,70 N 9,04.
gef. Pd+Pt 48,96 N 9,17.

20. Di-isobutylen-palladium(II)-α-brom(d)-campher-π-sulfonat. Dieses Salz läßt sich am leichtesten, wie folgt, darstellen: Zu einer Lösung von 5,8 g (0,017 Mol) Di-isobutylendiamin-palladium(II)chlorid in 50 ccm Wasser wird eine Lösung von 11 g (0,033 Mol) α-brom(d)campher-π-sulfonsaurem Ammonium in 50 ccm Wasser gegeben. Es fällt sofort ein weißer kristalliner Niederschlag von Di-isobutylendiamin-palladium(II)-α-brom(d)campher-π-sulfonat aus, der durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser gereinigt wird. Ausbeute 13,5 g = 88 % der Theorie.

0,1260 g Subst.: 0,1477 g Pd, 0,2599 g Subst.: 0,3473 g CO_2, 0,1392 g H_2O. 0,2878 g Subst.: 0,0047 g H_2O (Hochvakuum über P_2O_5, 60°, 8 Std.).

$C_{28}H_{52}O_8N_4Br_2S_2Pd+H_2O$ (921).
ber. Pd 11,58 C 36,48 H 5,91 H_2O 1,96.
gef. Pd 11,72 C 36,45 H 5,99 H_2O 1,63.

Die Substanz enthält nach diesem Analysenergebnis 1 Mol Kristallwasser. Beim Umkristallisieren aus Alkohol verliert das Palladiumsalz im Gegensatz zum entsprechenden Platinsalz das Kristallwasser nicht.

Wasserbestimmung der aus Alkohol umkristallisierten Substanz:

0,2843 g Subst.: (Hochvakuum über P_2O_5, 60°, 10 Std.), 0,0047 g H_2O.

$C_{28}H_{52}O_8N_4Br_2S_2Pd+H_2O$ (921) ber. H_2O 1,96, gef. H_2O 1,65.

Messungen des optischen Drehvermögens von Di-isobutylendiamin-palladium(II)-α-brom(d)campher-π-sulfonat.

a) Aus Wasser umkristallisierte Substanz.

1. 0,3488 g zu 100 ccm Wasser $\alpha = 0{,}81°$ $[\alpha]_D = 58{,}7°$
$[M]_D = 541$
2. 0,7768 g zu 100 ccm Wasser $\alpha = 1{,}85°$ $[\alpha]_D = 59{,}5°$
$[M]_D = 548$

b) Aus Alkohol umkristallisierte Substanz.

Die Substanz wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert, indem man zunächst 8 g Bromcamphersulfonat in 1600 ccm siedendem Alkohol löste. Nach dem Erkalten fielen 4,4 g Bromcamphersulfonat aus [I]. 4 g dieser Substanz wurde nunmehr in 800 ccm siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen. Diesmal sind 2,3 g auskristallisiert [II]. 2 g dieser Kristallfraktion wurden schließlich nochmals in 400 ccm 70° heißem Alkohol gelöst, worauf nach dem Abkühlen nunmehr 1,0 g Bromcamphersulfonat auskristallisierten [III].

Die Polarisationen wurden in wässriger Lösung im 40 cm-Rohr vorgenommen, da das Bromcamphersulfonat in Wasser leichter löslich ist als in Alkohol.

Kristallfraktion	g zu 100 ccm H_2O	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\triangle_\alpha$
I	0,5002	1,10	55,0	506	0,09
II	0,5836	1,29	55,3	509	0,10
III	0,6232	1,36	54,6	503	0,12

Das molekulare Drehvermögen des aktiven Salzes setzt sich additiv zusammen aus dem molekularen Drehwert des aktiven Palladiumkomplexes und dem doppelten molekularen Drehwert des Bromcamphersulfonsäureions. Für das α-brom(d)campher- π sulfonsaure Ammonium wurde in Übereinstimmung mit der Literatur [51]) $[M]_D$ = 273 gefunden

Nimmt man den für die Kristallfraktion III gefundenen Wert als den endgültigen an, so findet man für das komplexe Palladiumion:

$$[M]_D\,[Pd\,(C_4H_{12}(NH_2)_2)_2][C_{10}H_{14}O_4BrS]_2 = +502$$
$$-2[M]_D\,C_{10}H_{14}O_4BrSNH_4 = -546$$
$$[M]_D\,[Pd(C_4H_{12}(NH_2)_2)_2] = -44$$

und hieraus den Winkel $\triangle\alpha$, den man abgelesen hätte, wenn der Drehwert des komplexen Palladiumions allein zur Beobachtung gelangt wäre.

Engt man die drei alkoholischen Filtrate im Vakuum ein, indem man den Alkohol möglichst rasch abdestilliert, so erhält man auch die d-Form des Palladiumkomplexsalzes.

[51]) Walden, M. **54**, 34 [1929].

Kristal-fraktion	g in 100 ccm H_2O	α	$[\alpha]_D$	[M]	Δ_α
I	0,6144	1,47	59,8	552	0,02
II	0,6996	1,74	62,2	573	0,08
III	0,8148	2,06	63,2	582	0,13

Unter der Annahme, daß der letzte Wert der endgültige ist, errechnet sich die molekulare Drehung für die d-Form

$$[M]_D = + 36$$

Sowohl für die l-Form wie auch für die d-Form sind einige Messungen der Rotationsdispersion ausgeführt.

1. Für die d-Form (0,8148 g zu 100 ccm Wasser)

Palladium-Bromcamphersulfonat				Palladiumion	
Å	α	$[\alpha]$	[M]	[M]	Δ_α
6563	1,52	46,6	430	+ 24	0,09
5893	2,06	63,2	582	+ 36	0,13
5463	2,57	78,9	726	+ 42	0,15
4861	3,72	114,2	1054	+ 72	0,26

2. Für die l-Form (0,5002 g zu 100 ccm Wasser)

6563	0,82	41,0	377	— 29	— 0,06
5893	1,10	55,0	506	— 40	— 0,09
5463	1,39	69,5	639	— 45	— 0,10
4861	1,95	97,5	897	— 83	— 0,18

Für den Nachweis der Spaltung war die Hauptschwierigkeit die Schwerlöslichkeit des Salzes in allen Lösungsmitteln; die beobachteten Winkel sind deshalb sehr klein, das bedeutet, daß die ausgeführten Messungen der Rotationsdispersion selbstverständlich nicht genau genug sind, um Aussagen darüber zu erlauben, ob sie normal oder anormal ist; immerhin sind die beobachteten Winkel — namentlich im blauen Licht — groß genug, um mit Sicherheit behaupten zu können, daß die Spaltung gelungen ist.

Außerdem sei bemerkt, daß diese Versuche im Gegensatz zur analogen Platinverbindung viel müheloser reproduzierbar sind, weil beim Palladium die Löslichkeitsunterschiede der beiden optischen Formen beträchtlich sind.

Platin(II)salze mit 1,2-Isobutylendiamin.

21. Di-isobutylen-Platin(II)chlorid (Tetramminsalz). Eine Lösung von 16,6 g (0,04 Mol) Kaliumplatin(II)chlorid in

50 ccm heißem Wasser wird zu einer Lösung von 12,8 g (0,08 Mol) neutralem salzsaurem Isobutylendiamin in 50 ccm Wasser und der berechneten Menge Natronlauge (40 ccm 4 n) angegeben. Das Ganze läßt man über Nacht stehen. Es scheiden sich alsbald schwach rosa gefärbte Kristallnadeln ab, denen nach einiger Zeit noch kleine gelbe Nädelchen folgen. Nach etwa zwölfstündigem Stehenlassen erhitzt man noch ein bis zwei Stunden am Rückflußkühler, wobei die zunächst gebildeten Kristalle in Lösung gehen. Nachdem alles gelöst ist, dampft man die schwach gelb gefärbte Lösung zur Trockene ein. Es hinterbleibt eine weiße Kristallmasse, die außer dem gesuchten Salz noch Kalium und Natriumchlorid enthält. Zur Abtrennung des Platinsalzes von den Alkalichloriden wird die Kristallmasse etwa dreimal mit je 150 ccm abs. Alkohol ausgezogen. Aus den alkoholischen Extrakten kristallisiert das Platinsalz in kleinen weißen Nädelchen, die in Wasser überaus löslich sind. Ausbeute 17,2 g = 96 % der Theorie (nach weitgehendem Einengen des Alkohols).

Aus der alkoholischen Lösung läßt sich das Salz auch mit abs. Äther fällen; man erhält es hierbei in mikroskopisch kleinen Kriställchen.

0,1700 g Subst.: 0,0746 g Pt. 0,1557 g Subst.: 0,0989 g AgCl. 0,0910 g Subst.: 10,5 ccm N_2 (21°, 734 mm).

$C_8H_{24}N_4Cl_2Pt$ (442,36)	ber.	Pt 44,13	Cl 16,03	N 12,67
	gef.	Pt 43,88	Cl 15,72	N 12,93

22. Di-isobutylendiamin-platin(II)tetrachloroplatoat (Magnusgrün). Eine Lösung von 1,2 g (0,029 Mol) Kaliumplatin-(II)chlorid in 25 ccm Wasser werden mit einer Lösung von 1,3 g (0,029 Mol) Di-isobutylendiamin-platin(II)chlorid in ebenfalls 25 ccm Wasser versetzt. Es fällt sofort ein chamoisfarbener Niederschlag von Di-isobutylendiamin-platin(II)tetrachloroplatoat aus. Die Substanz wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, wobei man sie in schönen kleinen Kriställchen erhält. Ausbeute 1,3 g = 64 % der Theorie (bezogen auf das umkristallisierte Salz).

0,1817 g Subst.:: 0,0999 g Pt. 0,1535 g Subst.: 10,8 ccm N_2 (20,5° 737 mm).

$C_8H_{24}N_4Cl_4Pt_2$ (708,5)	ber.	Pt 55,12	N 7,91.
	gef.	Pt 54,98	N 7,94.

23. Di-isobutylendiamin-platin(II)-α-brom(d)-campher-π-sulfonat. Zu einer Lösung von 9,5 g (0,021 Mol) Di-isobutylendiamin-platin(II)chlorid in 200 ccm Wasser wird tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 18 g (0,043 Mol) α-brom(d)-campher-π-sulfonsaurem Silber in 200 ccm Wasser zugegeben. Man gibt von dieser Lösung solange hinzu, bis keine Fällung von Chlorsilber mehr entsteht. Man filtriert vom Chlorsilber ab und

engt die klare Lösung bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbad ein. Das auskristallisierende Salz ist durch Spuren von Silber verunreinigt. Zur Reinigung muß es ein- bis zweimal aus Wasser umkristallisiert werden. Ausbeute 19,2 g = 89 % der Theorie. Das Salz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Aus Wasser kristallisiert es mit einem Mol Kristallwasser.

0,0934 g Subst.: 0,0179 g Pt. 0,1583 g Subst.: 0,1925 g CO_2. 0,0779 g H_2O. 0,5524 g Subst.: 0,0098 g H_2O (Hochvakuum über P_2O_5, 18°, 12 Std.)

$C_{28}H_{52}O_8N_4Br_2S_2Pt+H\ O$ (1009,5)

ber. Pt 19,34 C 33,28 H 5,39 H_2O 1,78.
gef. Pt. 19,16 C 33,17 H 5,51 H_2O 1,77.

Bequemer läßt sich dieses Bromcamphersulfonat analog demjenigen mit Kupfer und Palladium durch doppelten Umsatz des Chlorids mit bromcamphersulfonsaurem Ammonium darstellen.

Zu einer Lösung von 17,8 g (0,04 Mol) Di-isobutylendiamin-platin (II) chlorid in 100 ccm Wasser wurde eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von 26,2 g (0,08 Mol) α-brom (d)-campher-π-sulfonsaurem Ammonium gegeben. Durch Einengen im Vakuumexsikkator erhält man das Platinsalz. Ausbeute 32 g = 78% der Theorie.

Wie schon erwähnt, kristallisiert die Verbindung aus Wasser mit einem Molekül Kristallwasser. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man sie wasserfrei. Die Anhydroverbindung ist wesentlich leichter löslich als das Hydrat, so daß, wenn man die Anhydroverbindung mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser schüttelt (30 ccm Wasser auf 1 g Substanz) und sofort abfiltriert, aus dem Filtrat das Hydrat nach kurzer Zeit auskristallisiert.

Analyse der aus Alkohol umkristallisierten Substanz.

0,1452 g Subst.: 0,0283 g Pt. 0,2574 g Subst.: 0,3117 g CO_2, 0,1207 g H_2O.

$C_{28}H_{52}N_4O_8Br_2S_2Pt$ (991,5) ber. Pt 19,69 C 33,89 H 5,29.
gef. Pt 19,49 C 33,81 H 5,37.

Nach zehnstündigem Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei einer Temperatur von 60° wurde keine Gewichtsverminderung beobachtet.

Messungen des optischen Drehvermögens von Di-isobutylendiamin-platin(II)-α-brom(d)campher-π-sulfonat.

a) Aus Wasser umkristallisierte Substanz.

1. 0,8740 g zu 100 ccm Wasser $\alpha = 1{,}90°$ $[\alpha]_D = 55{,}3°$ $[M]_D = 548$.
2. 1,0084 g zu 100 ccm Wasser $\alpha = 2{,}23°$ $[\alpha]_D = 54{,}4°$ $[M]_D = 558$.

b) Aus Alkohol umkristallisierte Substanz.

14 g Bromcamphersulfonat wurden aus 2000 ccm Alkohol umkristallisiert. Es fielen 7,5 g [I] aus. 7 g hiervon wurden erneut aus 1000 ccm Alkohol umkristallisiert. Hiernach kristallisierten 3,8 g [II] aus. Diese Kristallfraktion wurde noch zwei weitere Male umkristallisiert und so die Fraktionen [III] und [IV] erhalten.

Die Polarisationen wurden in wäßriger Lösung vorgenommen.

Kristallfraktion	g zu 100 ccm H_2O	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\triangle_\alpha$
I	0,6748	1,43	53,0	526	— 0,06
II	1,0316	2,16	52,4	519	— 0,11
III	1,7400	3,72	53,5	530	— 0,11
IV	1,0156	2,12	52,2	517	— 0,12

Messung der Rotationsdispersion:
1,0156 g zu 100 ccm H_2O.

	Platin-Bromcamphersulfonat			Platinion	
Å	α	$[\alpha]$	[M]	[M]	$\triangle_\alpha$
6563	1,56	38,4	381	— 26	— 0,10
5893	2,12	52,2	517	— 29	— 0,12
5463	2,64	65,0	644	— 40	— 0,16
4861	3,79	93,3	925	— 55	— 0,23

Die tatsächlich gemessenen Werte für α sind war hier denen des Palladiumsalzes ähnlich. Trotzdem messe ich diesen Versuchen keine entscheidende Bedeutung bei, wie schon in der Einleitung ausdrücklich bemerkt ist, weil erstens, trotz vielfacher Bemühungen die d-Form hier nicht isoliert werden konnte und zweitens die Spaltungsversuche hier viel schwerer zu reproduzieren sind als bei der Palladiumverbindung.

Bemerkenswert ist schließlich, daß nicht nur alle Versuche der Trennung der beiden Formen durch Umkristallisieren aus Wasser ergebnislos blieben, sondern daß die durch Umkristallisieren aus Alkohol niedrig drehend gefundene Fraktion nach der Umkristallisation aus heißem Wasser wieder das normale (höhere Drehvermögen) der reinen Bromcamphersulfonsäure zeigte.

Platin(II)salze mit 2-Aminomethyl-3-methyl-4-äthyl-chinolin.

24. Bis-2-methylammonium-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-tetrachloroplatoat. Zu einer Lösung von 4,1 g (0,01 Mol) Kaliumplatin(II)chlorid in 30 ccm Wasser wurde eine Lösung von 5,4 g (0,02 Mol) neutralem salzsaurem 2-Aminomethyl-

3-methyl-4-äthyl-chinolin [38]) in 30 ccm Wasser gegeben. Es fiel sofort ein rosa Niederschlag aus. Ausbeute 6,1 g = 82% der Theorie. Die Substanz ist in Wasser unlöslich.

0,1260 g Subst: 0,0979 g AgCl, 0,4520 g Subst.: 0,1190 g Pt, 0,1133 g Subst.: 0,1751 g CO_2, 0,0477 g H_2O. $C_{26}H_{34}N_4Cl_4Pt$ (739,3)

ber. Pt 26,40 Cl 19,19 C 42,20 H 4,64.
gef. Pt 26,33 Cl 19,22 C 42,01 H 4,71.

25. 2-Methylammonium-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-tetrachloroplatoat. Das obige Salz löste sich in heißer verdünnter Salzsäure leicht mit tiefroter Farbe auf. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten lange rote Nadeln aus, die in Wasser vollständig unlöslich sind. Das Salz kristallisiert mit vier Molekülen Kristallwasser.

0,0798 g Subst.: 0,0255 g Pt, 0,0797 g Subst.: 0,0755 g AgCl, 0,0997 g Subst.: 0,0940 g CO_2, 0,0403 g H_2O, 0,2416 g Subst.: 0,0276 g H_2O, 0,2416 g Subst.: 0,0276 g H_2O. (Hochvakuum über P_2O_5 18° 8 St.). $C_{13}H_{16}N_2Cl_4Pt+4H_2O$ (611,3).

ber. Pt 31,93 Cl 23,20 C 25,52 H 4,29 H_2O 11,79.
gef. Pt 32,00 Cl 23,43 C 25,71 H 4,52 H_2O 11,42.

26. Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-platin(II)-chlorid (Tetramminplatinsalz). 4,5 g (0,06 Mol) Bis-2-methylammonium-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-tetrachloroplatoat werden mit 100 ccm Wasser 36 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach etwa zwei Stunden tritt unter starkem Aufschäumen eine Farbänderung des Niederschlags ein; die rosa Farbe geht in hellbraun über. Allmählich geht die Substanz bis auf einen kleinen Rest einer dunkelgrauen Substanz in Lösung. Nach dem Erkalten filtriert man ab und engt die hellgelbe Lösung weitgehend ein. Es kristallisiert eine gelbe Substanz aus, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Ausbeute 2,2 g = 49% der Theorie.

0,0883 g Subst.: 0,0260 g Pt.

$C_{26}H_{32}N_4Cl_2Pt$ (666,4) ber. Pt. 29,29. gef. Pt 29,45.

Trotz der befriedigenden Analyse ist die Substanz noch nicht ganz rein. Wegen der Leichtlöslichkeit und der kleinen Menge wurde auf weitere Umkristallisation verzichtet, und mit bromcamphersulfonsaurem Ammonium direkt das viel schwerer lösliche Tetramminplatinbromcamphersulfonat dargestellt.

27. Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-platin(II)-α-brom(d)campher-π-sulfonat. Zur Darstellung dieses Salzes ist es nicht notwendig, das Chlorid des vorigen Versuches vorerst zu isolieren, sondern man geht am besten folgendermaßen vor:

Aus einer Lösung von 9,1 g (0,033 Mol) salzsaurem 2-Aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin] in 50 ccm Wasser werden mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge (18 ccm 4n) die Base in Freiheit gesetzt. Sie fällt als schwer löslicher farbloser fester Körper aus. Da sie sehr autoxydabel ist, wurde sie nicht von der Mutterlauge abgetrennt, vielmehr wird direkt eine Lösung von 7,0 g (0,17 Mol) Kaliumplatin(II)chlorid in 50 ccm Wasser zugesetzt. Hierauf überläßt man das Gemisch bei Zimmertemperatur 10 Stunden sich selbst, wobei ein erheblicher Teil des Platinsalzes zu metallischem Platin reduziert wird. Schließlich erhitzt man noch 2—3 Stunden am Rückflußkühler und filtriert nach dem Erkalten von den unlöslichen Zersetzungsprodukten des Chinolins ab. Die hellgelbe Lösung, die das Chlorid des vorigen Versuches enthält, wird mit einer Lösung von 12 g α-Brom(d)campher-π-sulfonsaurem Ammonium in 50 ccm Wasser versetzt. Das Bromcamphersulfonat des Platinsalzes fällt sofort als grünlich-gelb gefärbtes Kristallpulver aus. Ausbeute 12,1 g bei 57% der Theorie (ber. auf salzsaures Aminochinolin).

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser kann das Salz gereinigt werden; es wird immer heller, jedoch weiß bekommt man es nicht.

0,1595 g Subst.: 0,2505 g CO_2, 0,0742 g H_2O, 0,1109 g Subst.: 0,0164 g Pt, 0,1660 g Subst.: 0,0090 g H_2O (Hochvakuum über Phosphorpentoxyd, 18°, 10 Std.).

3,123 mg Subst.: 0,110 ccm N_2 (20,50, 771 mm) (Schöller)

$C_{46}H_{60}O_8N_4Br_2S_2Pt+4H_2O$ (1287,8).

ber. Pt 15,32 C 42,87 H 5,32 H_2O 5,60 N. 4,35
gef. Pt 15,21 C 42,85 H 5,21 H_2O 5,42 N. 4,16

Auf Grund dieser Analysenwerte kristallisiert die Substanz mit vier Molekülen Wasser.

28. Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl]-chinolin-platin-(II)-tetrachloroplatoat (Magnusgrün). Versetzt man eine wäßrige Lösung des Salzes aus Versuch 26 oder 27 mit einer Lösung von Kaliumplatin(II)chlorid, so erhält man sofort einen schwach rosa gefärbten Niederschlag von Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-platin(II)-tetrachlorplatoat in quantitativer Ausbeute. Aus viel salzsäurehaltigem Wasser läßt er sich umkristallisieren.

0,1065 g Subst.: 0,0444 g Pt.

$C_{26}H_{32}N_4Cl_4Pt_2$ (932,5) ber. Pt 41,86 gef. Pt 41,69.

Messung des optischen Drehvermögens von Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-platin(II)-α-brom (d)-campher-π-sulfonat.

Setzt man eine gesättigte Lösung des rohen Di-2-aminomethyl-[3-methyl-4-äthyl-chinolin]-platin(II)-chlorid mit einer ebenfalls ge-

sättigten Lösung von α-brom(d)-campher-π-sulfonsaurem Ammonium, so fällt das gesuchte Bromcamphersulfonat zu 60% aus [I]. Dieses Salz ist schon angereichert an l-Form. Nach zwei bis drei weiteren Kristallisationen [III—IV] aus heißem Wasser ist der Endwert der Drehung bereits erreicht.

Da dieses Bromcamphersulfonat in Wasser schwer, in Alkohol aber leicht löslich ist, wurden die Polarisationsmessungen nicht in Wasser, sondern in Alkohol ausgeführt.

Kristallfraktion	g zu 100 ccm H_2O	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Δ_α
I	0,5628	1,02	45,3	584	— 0,09
II	0,7776	1,18	38,0	488	— 0,36
III	0,8592	1,30	37,9	488	— 0,40
IV	0,8284	1,26	38,0	490	— 0,38

Unter der Annahme, daß die Werte [II] und [III] die endgültigen sind, errechnet sich die molekulare Drehung für die l-Form:

$$[M]_D = -144$$

unter Berücksichtigung, daß die molekulare Drehung des bromcamphersulfonsauren Ammoniums in Alkohol $[M]_D = 318$ ist. Es wurden einige Rotationsdispersionsmessungen ausgeführt, jedoch kommt man wegen der gelben Farbe der Lösung nach der kurzwelligen Seite des Spektrums nur etwa bis zur F-Linie, welche aber schon sehr schlecht abzulesen ist.

1. 2,0596 g Subst. zu 100 ccm abs. Alkohol.

	Platin-Bromcamphersulfonat			Platinion	
Å	α	$[\alpha]$	[M]	[M]	Δ_α
6563	2,33	28,3	364	— 106	— 0,68
5893	3,15	38,2	492	— 144	— 0,92
5463	4,00	48,6	625	— 169	— 1,08

Um zu zeigen, wie gut diese Messungen reproduzierbar sind, führe ich noch die Werte eines anderen Spaltungsversuches an:

2. 0,8284 g Subst. zu 100 ccm abs. Alkohol.

	Platin-Bromcamphersulfonat			Platinion	
Å	α	$[\alpha]$	[M]	[M]	Δ_α
6563	0,93	28,1	361	— 107	— 0,28
5893	1,26	38,0	490	— 146	— 0,38
5463	1,58	47,7	614	— 180	— 0,46

Racemisationsversuche.

25 ccm von der Lösung (1 S. 72) wurden 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten auf 50 ccm aufgefüllt und erneut polarisiert. Wenn keinerlei Veränderung eingetreten wäre, hätte man die Hälfte des ursprünglichen Winkels, d. h. $\alpha = 1{,}58^{0}$ abzulesen. In Wirklichkeit wurde jedoch $\alpha = 1{,}37^{0}$ abgelesen. Der Winkel ist also gestiegen, mithin die negative Komponente racemisiert worden. Für das Platinbromcamphersulfonat findet man jetzt ein $[M]_D = 541^{0}$, und für das komplexe Platinion $[M]_D = -95^{0}$.

Es wäre denkbar, daß bei dem langen Erhitzen mit der großen Alkoholmenge ein Teil der Bromcamphersulfonsäure in Form ihres Esters abgespalten worden und gleichzeitig das Salz in die Base übergegangen wäre. In diesem Falle wäre die Racemesierung nur vorgetäuscht worden. Es ließ sich jedoch keine Veresterung feststellen.

Lebenslauf.

Ich, Werner Hühn, bin am 26. August 1905 in Düsseldorf als Sohn des Kaufmanns August Hühn und seiner Ehefrau Helene, geb. König, geboren. Vom Frühjahr 1912 bis Frühjahr 1923 besuchte ich die Realschule an der Rethelstraße und vom Frühjahr 1923 bis Frühjahr 1924 die Scharnhorst-Oberrealschule in Düsseldorf. Von Ostern 1924 bis Herbst 1925 war ich im Chemischen Laboratorium der Mannesmann-Röhrenwerke zu Düsseldorf-Rath als Praktikant beschäftigt. Vom WS. 1925 bis WS. 1928 studierte ich an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe Chemie. Im SS. 1928 bestand ich daselbst das Diplomvorexamen. Im Februar 1929 bestand ich an der dortigen Helmholtz-Oberrealschule als Extraneer die Reifeprüfung. Vom SS. 1929 bis WS. 1931 studierte ich an der Universität Tübingen, woselbst ich im SS. 1929 mein zweites Verbandsexamen ablegte. Von WS. 1929 bis SS. 1931 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Hans Reihlen an meiner Dissertation.